

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
6 November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/091486 A1

(51) International Patent Classification⁷: D01F 9/12, D01C 5/00, C09C 1/48, B32B 19/00, D02G 3/00

(21) International Application Number: PCT/US03/00991

(22) International Filing Date: 13 January 2003 (13.01.2003)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/128,118 23 April 2002 (23.04.2002) US

(71) Applicant: NANTERO, INC. [US/US]; 25-D Olympia Avenue, Woburn, MA 01801 (US).

(72) Inventors: WARD, Jonathan, W.; 824 Arboretum Way, Burlington, MA 01803 (US). RUECKES, Thomas; 82 Myrtle Street #2, Boston, MA 02114 (US). SEGAL, Brent, M.; 8 Prospect Avenue #1, Woburn, MA 01801 (US).

(74) Agents: DICHARA, Peter, M. et al.; Hale and Dorr LLP, 60 State Street, Boston, MA 02109 (US).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

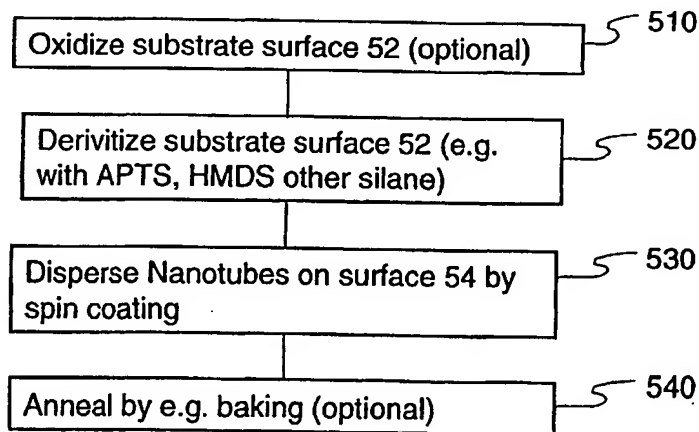
(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: METHODS OF USING PRE-FORMED NANOTUBES TO MAKE CARBON NANOTUBE FILMS, LAYERS, FABRICS, RIBBONS, ELEMENTS AND ARTICLES



510 OXYDATION DE LA SURFACE DU SUBSTRAT 52
(FACULTATIF)
520 FORMATION DE DÉRIVÉS SUR LA SURFACE DU
SUBSTRAT (PAR EXEMPLE AVEC APTS, HMDS OU UN
AUTRE SILANE)
530 DISPERSION DES NANOTUBES SUR LA SURFACE 54
PAR CENTRIFUGATION
540 RECUIT PAR CUISSON PAR EXEMPLE (FACULTATIF)

(57) Abstract: Methods of Using Preformed Nanotubes to Make Carbon Nanotube films, Layers, Fabrics, Ribbons, elements and Articles are disclosed. To make various articles, certain embodiments provide a substrate (12). Preformed nanotubes are applied to a surface of the substrate to create a non-woven fabric of carbon nanotubes. Portions of the non-woven fabric (54) are selectively removed according to a defined pattern to create the article. To make a nanofabric, a substrate is provide. Preformed nanotubes are applied to a surface of the substrate to create a non-woven fabric of carbon nanotubes wherein the non-woven fabric is substantially uniform density.

Methods of Using Pre-formed Nanotubes to Make Carbon Nanotube Films, Layers, Fabrics, Ribbons, Elements and Articles.

Background

1. Technical Field

The present invention relates generally to nanotube films, layers, and fabrics and methods of making same and, more specifically to carbon nanotube films, layers, and fabrics and methods of making same so that they form or may be made to form patterned ribbons, elements and articles of various shapes and characteristics.

2. Discussion of Related Art

Wire crossbar memory (MWCM) has been proposed. (See U.S. Patent Nos. 6,128,214; 6,159,620; and 6,198,655.) These memory proposals envision molecules as bi-stable switches. Two wires (either a metal or semiconducting type) have a layer of molecules or molecule compounds sandwiched in between. Chemical assembly and electrochemical oxidation or reduction are used to generate an "on" or "off" state. This form of memory requires highly specialized wire junctions and may not retain non-volatility owing to the inherent instability found in redox processes.

More recently, memory devices have been proposed which use nanoscopic wires, such as single-walled carbon nanotubes, to form crossbar junctions to serve as memory cells. (See WO 01/03208, Nanoscopic Wire-Based Devices, Arrays, and Methods of Their Manufacture; and Thomas Rueckes et al., "Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing," Science, vol. 289, pp. 94-97, 7 July, 2000.) Hereinafter these devices are called nanotube wire crossbar memories (NTWCMS). Under these proposals, individual single-walled nanotube wires suspended over other wires define memory cells. Electrical signals are written to one or both wires to cause them to physically attract or repel relative to one another. Each physical state (i.e., attracted or repelled wires) corresponds to an electrical state. Repelled wires are an open circuit junction. Attracted wires are a closed state forming a rectified junction. When electrical power is removed from the junction, the wires retain their physical (and thus electrical) state thereby forming a non-volatile memory cell.

The NTWCM proposals rely on directed growth or chemical self-assembly techniques to grow the individual nanotubes needed for the memory cells. These

techniques are now believed to be difficult to employ at commercial scales using modern technology. Moreover, they may contain inherent limitations such as the length of the nanotubes that may be grown reliably using these techniques, and it may be difficult to control the statistical variance of geometries of nanotube wires so grown. Improved memory cell designs are thus desired.

The reliable fabrication of electrically conductive, ultra-thin metallic layers and electrodes in the sub-10 nm regime is problematic. (See, e.g., S. Wolf, *Silicon Processing for the VLSI era; Volume 2 – Process Integration*, Lattice Press, Sunset Beach, 1990.) Metal films in this size regime are usually non-continuous and not conductive over macroscopic distances. Furthermore, these sub-10 nm films are prone to thermal damage by electrical current, making them unsuitable for applications such as electrical interconnects in semiconductor devices. Thermal damage of thin metal interconnects caused by their low heat conductivities is one of the main factors inhibiting dramatic miniaturization and performance improvements of highly integrated semiconductor devices.

Conventional interconnect technologies have a tendency to suffer from thermal damage and metal diffusion eroding the performance of the semiconductor devices especially from degradation of the electrical properties. These effects become even more pronounced with size reduction in current generation 0.18 μm and 0.13 μm structures, e.g. by metal diffusion through ultra-thin gate oxide layers.

There is therefore a need in the art for conductive elements that may operate well in contexts having high current densities or in extreme thermal conditions. This includes circuit contexts with very small feature sizes but includes other high current density, extreme thermal environment contexts as well. There is also a need for conductive elements that will be less likely to diffuse undesirable amounts of contaminants into other circuit elements.

Summary

The invention provides new methods of making carbon nanotube films, layers, fabrics, ribbons, elements and articles by using pre-formed nanotubes.

According to one aspect of the invention, a substrate is provided. Preformed nanotubes are applied to a surface of the substrate to create a non-woven fabric of carbon nanotubes. Portions of the non-woven fabric are selectively removed according to a defined pattern to create the article.

According to another aspect of the invention, a substrate is provided. Preformed nanotubes are applied to a surface of the substrate to create a non-woven fabric of carbon nanotubes wherein the non-woven fabric is primarily a monolayer of nanotubes in contact.

According to another aspect of the invention, the surface is functionalized to promote adhesion of the preformed nanotubes to the surface of the substrate.

According to another aspect of the invention, the surface is derivitized to chemically convert the surface state.

According to another aspect of the invention, the surface is oxidized to remove carbon and other impurities.

According to another aspect of the invention, the surface is reacted with a silane.

According to another aspect of the invention, the surface is exposed to 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS).

According to another aspect of the invention, the surface is exposed to an approximately 1-50 molar solution of APTS.

According to another aspect of the invention, the surface is exposed to an approximately 13-28 molar solution of APTS.

According to another aspect of the invention, the solution of APTS includes hexane.

According to another aspect of the invention, the substrate is immersed in the solution of APTS for a predetermined time.

According to another aspect of the invention, silane is deposited on the surface as substantially a monolayer.

According to another aspect of the invention, the substrate is stored in hexane prior to the application of pre-formed nanotubes.

According to another aspect of the invention, the substrate is spun to disperse the pre-formed nanotubes.

According to another aspect of the invention, the pre-formed nanotubes are laser-ablated nanotubes.

According to another aspect of the invention, the pre-formed nanotubes are high pressure carbon monoxide decomposition nanotubes.

According to another aspect of the invention, the pre-formed nanotubes are single-walled nanotubes.

According to another aspect of the invention, the pre-formed nanotubes are multi-walled nanotubes.

According to another aspect of the invention, the nanotubes are mixed with a solvent at a concentration of about 100-500 $\mu\text{g/mL}$.

According to another aspect of the invention, the solvent is orthodichlorobenzene.

According to another aspect of the invention, the nanotubes in the solvent are caused to be dispersed.

According to another aspect of the invention, the solution of nanotubes and solvent are subjected to sonication.

According to another aspect of the invention, the nanotubes are mixed with a solvent at a concentration of about 10-200 $\mu\text{g/mL}$.

According to another aspect of the invention, the substrate is caused to spin at a predefined rate as a solution including nanotubes is deposited on the surface and wherein the surface continues to spin for a defined duration.

According to another aspect of the invention, the predefined rate is about 1000 rpm and the defined duration is about 30 seconds.

According to another aspect of the invention, the substrate is dried subsequent to the application of nanotubes.

According to another aspect of the invention, the application of nanotubes is accomplished by multiple spin coating operations of a solution of pre-formed nanotubes.

According to another aspect of the invention, between spin coating operations the substrate is dried of solvent.

According to another aspect of the invention, the application of nanotubes causes a sufficient density of nanotubes to yield a non-woven fabric characterized by a resistance of about 1-1000 k Ω /□.

According to another aspect of the invention, the substrate with non-woven fabric are annealed.

According to another aspect of the invention, the carbon nanotubes of the non-woven fabric include metallic nanotubes and semiconducting nanotubes and the relative composition of metallic and semiconducting nanotubes in the fabric is controlled.

According to another aspect of the invention, the carbon nanotubes of the non-woven fabric include metallic nanotubes and semiconducting nanotubes and the method further includes selectively removing metallic nanotubes.

According to another aspect of the invention, the carbon nanotubes of the non-woven fabric include metallic nanotubes and semiconducting nanotubes and wherein the method further includes selectively removing semiconducting nanotubes.

According to another aspect of the invention, subsequent to selectively removing metallic nanotubes, a subsequent application of preformed nanotubes is made.

According to another aspect of the invention, the non-woven fabric is made to cover the surface of the substrate and is of substantially uniform density.

According to another aspect of the invention, the non-woven fabric is made to cover the surface of the substrate and is about 2nm or less in thickness.

Brief Description of the Drawings

In the Drawing,

Figure 1A shows a structure, according to certain embodiments of the invention, having a thin layer of metal catalyst that may be used in an exemplary method of growing nanofabric.

Figures 1B.1-1B.2 illustrate exemplary methods of growing nanotube fabric by CVD using the structure of Figure 1A.

Figures 1C-1Z are micrographs of nanofabrics grown with exemplary processes according to certain embodiments of the invention.

Figure 2 is a cross-sectional view of an exemplary structure used to practice certain embodiments of the invention.

Figure 3A shows a structure, according to certain embodiments of the invention, having a distribution of nanoparticles that may be used in an exemplary method of growing nanofabric.

Figure 3B-C illustrate exemplary methods of growing nanotube fabric by CVD using the structure of Figure 3A.

Figures 3D-3F are micrographs of nanofabrics grown with exemplary processes according to certain embodiments of the invention.

Figure 3G-H illustrate exemplary methods of growing nanotube fabric by CVD using the structure of Figure 3A.

Figure 4A shows a structure, according to certain embodiments of the invention, having a thin layer of metal catalyst and having a distribution of nanoparticles that may be used in an exemplary method of growing nanofabric.

Figures 4B-D illustrate exemplary methods of growing nanotube fabric by CVD using the structure of Figure 4A.

Figure 5A shows a structure, according to certain embodiments of the invention, in which a nanofabric is formed over a substrate.

Figure 5B illustrates an exemplary method of forming nanotube fabric by spin-coating preformed nanotubes in suspension.

Figures 5C-5H are micrographs of nanofabrics formed with exemplary processes according to certain embodiments of the invention.

Figures 5I-J illustrate exemplary methods of forming nanotube fabric by spin-coating preformed nanotubes in suspension.

Figure 6 are cross-sectional views of exemplary structures according to certain embodiments of the invention.

Figure 7 shows cross-sectional views of exemplary structures according to certain embodiments of the invention.

Figure 8A shows cross-sectional views of exemplary structures according to certain embodiments of the invention.

Figures 8B-D are micrographs of nanofabrics patterned according to certain embodiments of the invention.

Detailed Description

Preferred embodiments of the invention provide nanotube films, layers, or non-woven fabrics and methods of making same so that they form, or may be made to form, various useful patterned components, elements or articles. (Hereinafter “films,” “layers,” or “non-woven fabrics” are referred to as “fabrics” or “nanofabrics”.) The components created from the nanofabrics retain desirable physical properties of the nanotubes and/or the nanofabrics from which they are formed. In addition, preferred embodiments allow modern manufacturing techniques (e.g., those used in semiconductor manufacture) to be readily employed to utilize the nanofabric articles and devices.

For example, the nanofabrics may be patterned into ribbons, which can be used to create non-volatile electromechanical memory cells. As explained in U.S. Pat. Apl.

Ser. Nos. 09/915,093 and 10/033,323 (incorporated by reference in their entireties), the ribbons may be used as a component of a non-volatile electromechanical memory cell. The deflected, physical state of the ribbon may be made to represent a corresponding information state. The deflected, physical state has non-volatile properties, meaning the ribbon retains its physical (and therefore informational) state even if power to the memory cell is removed. The nanofabric may also be formed into conductive traces or pads. As explained in U.S. Pat. Apl. Ser. Nos. 10/128,118 and 10/175,586 (incorporated by reference in their entireties), the trace has advantageous electrical and thermal conductivity, allowing it to be used for extremely small feature sizes, or to be utilized as a transistor component, such as a gate or base of a transistor forming superior metal to semiconductor contacts. The nanofabrics may also be formed or patterned into shorter segments such as ribbons or patches. The shorter segments or patches allow facile interconnection of their nanotubes to vias, interconnects, traces or other structures useful in electronic devices. They may also be used to create new forms of electromechanical memory cells, for example, non-crossbar, embedded cells. The articles so formed help enable the generation of nanoelectronic devices and may also be used to assist in increasing the efficiency and performance of current electronic devices using a hybrid approach (e.g., using nanoribbon memory cells in conjunction with semiconductor addressing and processing circuitry).

Preferred nanofabrics have a plurality of nanotubes in contact so as to form a non-woven fabric. Gaps in the fabric, i.e., between nanotubes either laterally or vertically, may exist. The fabric preferably has a sufficient amount of nanotubes in contact so that at least one electrically conductive, semi-conductive or mixed conductive and semi-conductive pathway exists from a given point within a ribbon or article to another point within the ribbon or article (even after patterning of the nanofabric).

Though certain embodiments prefer single-walled nanotubes in the nanofabrics, multi-walled nanotubes may also be used. In addition, certain embodiments prefer nanofabrics that are primarily a monolayer with sporadic bilayers and trilayers, but other embodiments benefit from thicker fabrics with multiple layers.

To create a nanofabric, the technique chosen must result in a sufficient quantity of nanotubes in contact with other nanotubes which thereby matte as a result of the nanotubes' adhesion characteristics. Certain embodiments (e.g., memory cells) benefit

when the nanofabric is very thin (e.g., less than 2nm); for example, when the nanofabric is primarily a monolayer of nanotubes with sporadic overlapping (sometimes fabric will have portions that are bilayers or trilayers), or a multilayer fabric with relatively small diameter nanotubes. Moreover, many of these embodiments benefit when the nanotubes are single-walled nanotubes (SWNTs). Other embodiments (e.g., conductive traces) may benefit from thicker fabrics or multi-walled nanotubes (MWNTs).

The nanotubes have a resistance per square between 1-1000 $k\Omega/\square$ (a lower resistance per square value is generally preferred) but can be tuned to have a resistance per square between 1 $k\Omega/\square$ -10 $M\Omega/\square$ which is dependent upon the quality of nanotubes used and their electrical and mechanical characteristics. The porosity of the fabric can be tuned as well to generate low density fabrics with high porosity and high density fabrics with low porosity. The average length of a nanotube ranges between 50-1000nm and 1-100 μ m including single-walled nanotubes, multi-walled nanotubes or a mixture of both and can be controlled as is necessary for a particular application such as memory, switches, relays, chemical sensors, biosensors and resonators.

Certain preferred methods of constructing the nanofabrics involve growing nanotubes using chemical vapor deposition (CVD) processes in conjunction with various catalysts. Other preferred methods generate films using spin-coating techniques with preformed nanotubes. The fabrics may be patterned after being formed or they may be grown or formed in a predetermined pattern, e.g., by using patterned catalyst metal layers, nanoparticles or a combination thereof.

Growing Nanofabrics

Introduction

Carbon nanotubes can be grown on substrates whose surfaces contain certain metallic or oxide layers. The metallic or metal oxide layers allow metal-containing nanoparticles to be applied onto the substrate surface. Exemplary nanoparticles include metals, such as iron, cobalt, nickel, tungsten, molybdenum, rhenium and other transition metals, or metal oxides. The metals or metal oxides in these methods act as growth catalyst for carbon nanotubes.

The literature has documented research results regarding the growth of single-walled nanotubes (SWNTs) from prefabricated nanoparticles (see Kong, J., et al., Chemical Physics Letters, 292, 567, 1998; Li, Y., et al., Journal of Physical Chemistry B, 105, 11424, 2001; Dai, H., et al., Journal of Physical Chemistry B, 103, 11246, 1999; Colomer, J.-F., et al., Chemical Physics Letters, 345, 11, 2001; and Li, Y. and Liu, J., Chem. Mater., 13, 1008, 2001), catalyst solutions, e.g., "liquid catalysts" (see Cassell, A., et al., Journal of Physical Chemistry B, 103, 6484, 1999 and Cassell, A., et al., Journal Am. Chem. Soc., 121, 7975, 1999), and layered catalytic deposition (see Cassell, A., et al., Journal of Physical Chemistry B, 103, 6484, 1999). Metal oxides of various diameters may be used depending upon whether growth of single-walled nanotubes (SWNTs) or multi-walled nanotubes is desired. (See, e.g., Y. Li, W. Kim et al., Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes From Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes, Journal of Physical Chem. B, 105, 11424, 22 Nov. 2001.) Bi-metallic catalyst nanoparticles (iron-molybdenum) have also been fabricated to assist in the production of carbon nanotubes (see Li, Y. and Liu, J., Chem. Mater., 13, 1008, 2001). These nanoparticles are usually dispersed randomly on a substrate or other support to produce nanotube growth. Typical liquid catalysts contain a mixture of chlorides or nitrates that have iron, cobalt, nickel, or molybdenum. These liquid catalysts are generated by soaking a pre-patterned 'stamp' onto a substrate. After stamping, the catalyst is calcinated or oxidized to burn off all the chlorides, nitrides, and other species leaving a random distribution of metal nanoparticles within a broad size regime. Yet another method of producing SWNTs involves the deposition of metal layers (see Delzeit, L., et al., Chemical Physics Letters, 348, 368, 2001). The metal layers may include a porous under-layer such as aluminum or iridium, a catalytic layer (iron, cobalt, nickel), and a co-catalyst layer, typically molybdenum. The catalyst nanoparticles required for nanotube formation are produced during the CVD process.

The inventors have discovered that the above techniques may be extended to create nanofabrics, which have important characteristics that may be controlled in the creation process. In addition, they have discovered new techniques to create nanofabrics. The fabrics can be assembled or grown (e.g., over an entire wafer surface) and then fabric may be selectively removed, e.g., by using lithographic patterning. In some embodiments, the fabric may be formed in a pattern; i.e., nanotube fabric will grow in places where desired and none need be removed subsequent to growth.

To grow nanofabrics, the metallic nanoparticles may be applied to the substrate surface in a variety of ways, including spin coating, application via aerosol, or by dipping the substrate into a solution that includes such nanoparticles. The metallic nanoparticles used as catalyst may also be applied to the substrate surface by deposition of a gas-phase metallic precursor such as any metallocene including ferrocene, molybdocene, cobaltocene and many other derivatives known in the literature to vaporize at relatively low temperatures, e.g. 25-600 °C (i.e., a low temperature relative to the temperatures at which carbon nanotube growth would occur using that metal as catalyst).

Once a catalyst has been applied to the surface, an appropriate feedstock gas is supplied to the substrate's environment using a CVD process and nanotubes are allowed to grow. Typical growth times range from under 1 minute to 60 minutes. A typical growth phase can be completed in less than ten minutes. Examples of appropriate feedstock gasses include, but are not limited to CO, CH₄, C₂H₄ and other carbon sources. The feedstock gas should be used at proper flow rates and at proper concentrations with inert gasses such as argon or nitrogen. Typical temperature regimes are about 600-1000 °C.

Some factors influencing nanotube growth include catalyst composition, catalyst diameter, catalytic growth efficiency, temperature, CVD run time and choice of reagents including catalysts and feedstock gasses as well as reductants and inert carrier gasses, flow rates, ratios of gasses and mixtures and substrate type and composition.

The films generated by this method are typically characterized in bulk by resistance in ohms per square (Ω/\square) measurements that range from 1 to 1000 $k\Omega/\square$ or in some circumstances from 1 to 20 $M\Omega/\square$. This measurement can be used to describe the quality and density of the tubes in bulk growth where lower resistance per square indicates a denser fabric and a relatively high concentration of metallic nanotubes.

Thin Catalyst layers for Growth of Nanotubes

One preferred method of growing nanofabrics uses CVD techniques with substrates having a thin layer of metal catalyst on the substrate surface. The thin layers allow the catalyst to be easily removed in subsequent processing steps. Thicker catalyst layers may require more difficult processing steps.

Figure 1A shows a cross-sectional view of an exemplary structure 10 having a substrate 12 and a thin metal catalyst layer 14 (shown here as one layer, though more than one layer may be employed). This figure is not to scale; the metal catalyst layer of typical embodiments is only about 1-2 nm thick.

An exemplary, non-limiting substrate 12 is made of silicon and has an upper layer of SiO₂ (not shown). The SiO₂ insulates the conductive nanotubes (once formed) from the underlying bulk silicon of substrate 12. Moreover, the upper layer of the substrate 12 may already have formed therein various elements that may be used together with the to-be-formed nanofabric articles to form circuits and the like, or the articles may be used as conductive connections between circuits formed on the substrate.

The metals that can be used as primary catalyst metals of layer 14 can be selected from a non-exclusive group known to produce SWNTs, such as iron, nickel, cobalt, and molybdenum. Metal layer 14 can also include metals that act in conjunction with primary catalysts as co-catalysts, such metals include, but are not limited to, aluminum, molybdenum, cobalt, or other co-catalyst metals. If multi-walled nanotubes (MWNTs) are desired, these and additional transition metals may be used in layer 14, such as yttrium, lanthanides and actinides.

The growth of nanotubes from deposited thin metal layers 14 typically involves the deposition by any physical vapor deposition technique of an aluminum layer, an iron layer, and/or a molybdenum layer, onto a substrate 12. (The aluminum layer generates a porous reactive support that aids in generation of carbon species which feed into the iron catalyst where growth of the nanotubes actually takes place. The molybdenum layer also serves as a site to reduce the carbon to a reactive form. The iron by itself can accomplish this reduction even but in some cases the rate is increased if the Mo and Al are present as well.) The thin metal layers 14 such as aluminum and molybdenum assist in the formation of SWNTs during CVD (when these three metals are used in concert, iron is the primary growth catalyst). These layers are extremely thin (e.g., 1-2 nm) and will diffuse or vaporize during CVD growth. Some of the particles created from such vaporization may be encapsulated by the eventually-grown nanotubes. (As the nanotubes are growing, the thin layers will diffuse. When layers are heated, they have a tendency to generate particles. Some of these particles will contain iron which

will then be the site of the direct growth of carbon nanotubes. If in some instances the catalyst is very small, then the catalyst particle will be carried along as the nanotube grows. In other cases the catalyst particle will be larger and the nanotube will grow out from this end leaving the catalyst particle in place. Either way, if one looks at a transmission electron micrograph of a nanotube, one will almost always find at one end a nanoparticle, which acted as a catalyst.)

Figure 1B.1 illustrates a way of forming nanofabrics utilizing a substrate with thin metal catalyst layer(s). First, an intermediate structure 10 is provided 110. The structure, as outlined above, includes a substrate 12 and a metal catalyst layer 14. A furnace is heated 120 to about 500 °C. The structure 10 is placed 130 into the furnace. If desired, the metal layer 12 may be oxidized 140 in air. The oxidation can take place at 500 °C for 30 minutes. Oxidizing may be desired because it generates nanoparticles on the surface when metal atoms migrate and rearrange themselves. The temperature of the substrate 10 is ramped up to the CVD temperature and a flow of feedstock and inert gasses is provided 150. For example, hydrogen gas is mixed with an inert gas that has proper heat diffusion properties (typically argon or nitrogen). In some embodiments, the ratio of the gasses can be 1:5 hydrogen to inert gas (the ratio, however, should depend on the flow rate and types of gas introduced into the system upon reaching CVD temperature). For example, methane at a flow rate of 100-750 standard cubic centimeters per minute (sccm), or ethylene gas at 1.0-5.0 sccm may be used. The CVD run is performed 160 for some time typically between 1-10 minutes. (A CVD process or chemical vapor deposition involves in this case a carrier gas (argon), a reductant (hydrogen) and a carbon feedstock (methane, ethylene in combination or alone, or other gas)). The furnace is ramped down 170 to less than 200° C in a flow of inert gas or gasses that have low or no reactivity with the carbon sources, such as argon or nitrogen. Depending on properties desired in the resulting nanotube fabric, the gas used could be air or oxygen at a lower temperature; such use would provide a final annealing 180 for nanotube adhesion and/or removal of amorphous carbon. As a result of the above, a nanofabric is created over substrate 12 and the thin metal layer 14 is substantially or totally vaporized.

The surface of the substrate 12 may have a defined pattern (e.g., a grating) on its surface. For example, the surface may have alternating regions of metal or

semiconductor and insulator. The metal or semiconducting embedded materials may be partially or totally capped off by a sacrificial layer which can be removed later to provide a suspended nanotube nanoribbon structure. See U.S. Pat. Apl. Ser. Nos. 09/915,093 and 10/033,323.

A defined thin metal layer pattern will determine the origination of nanotube growth. (That is, nanotube growth will originate from the catalyst regions rather than the interstitial regions which do not have catalyst. This characteristic may be exploited; i.e., depending on the ultimate use of the nanoribbons or nanofabric articles, a specific surface pattern may be desired (for example in a memory device). Moreover, the thin metal layer catalyst may be patterned to create a patterned growth of nanofabric. If the catalyst patterns are sufficiently far away from each other they may not require subsequent patterning.

Figure 2, for example, is a cross-sectional view of an exemplary structure 15 having a grating configuration. Surface metal regions 17 are separated from one another by insulating regions 19. The material of metal regions 17 may be selected from appropriate carbon nanotube growth catalysts, and the insulating regions 19 may be made from material that does not readily initiate carbon nanotube growth and genesis, such as silica. The separate metal catalyst layer regions 17 provide a region where nanotube growth originates.

The density of the nanotube ribbon may be controlled by altering such variables as catalyst composition and concentration, growth environment, including but not limited to growth time (e.g., less CVD run time yields less dense nanofabric), temperature, gas composition and concentration. Provided below are several exemplary ways of growing nanofabrics using the above principles.

Example 1:

Thin metal layers of aluminum, iron, and molybdenum (15 nm, 1 nm, and 2 nm, respectively) are sequentially deposited on a substrate. The substrate is placed in a tube furnace in which the temperature is ramped to 500 °C and held for thirty minutes, in an ambience of air. The temperature is then ramped to a CVD temperature of 850 °C in a flow of argon gas and hydrogen gas, at 100: 400 sccm Ar: H₂. Upon reaching the CVD temperature, methane gas at a flow rate of 500 sccm is introduced into the furnace for a

1 minute growth time. Completing the CVD, the furnace is ramped down to below 200 °C in an argon atmosphere. Figure 1C is a micrograph of a fabric made from this procedure.

Example 2:

All parameters of example 1 are duplicated except in place of methane, ethylene is used at a flow rate of 5.0 sccm for 10 minutes, the CVD temperature is 800 °C. The same types of metal layers are employed; however, the thicknesses of the metal layers used are 5 nm aluminum, 1 nm iron, and 2 nm molybdenum. Figure 1D is a micrograph of the nanotube growth resulting from such use of ethylene.

Examples 3-6:

Examples 3-6 show that the rate of methane gas flow affects the production of nanotube fabrics in typical CVD methods. From the micrographs one can see how the change in gas flow from 725 to 500 to 250 sccm affects the amount of growth. These examples show that the porosity and type of nanotubes grown may be controlled by changing specific parameters in the growth process. The growth of nanotubes is sustained over this range and can be finely controlled to generate primarily multilayer fabrics (750 sccm) to primarily monolayer fabrics (250 sccm). Reduction in gas flow to even lower levels is possible to assure primarily monolayer fabrics. An increase of the concentration would allow growth of fabrics with multilayers. Other parameters such as growth time and temperature can be controlled in concert with feedstock gas flow to provide more control over the fabric's characteristics.

Example 3: Methane is flowed at 725 sccm and the argon and hydrogen gas flow are kept constant at 100 sccm and 400 sccm, respectively. CVD is performed as above with the following parameters: the CVD is performed at 850 °C for 1 minute with the following metal layers: 15 nm aluminum, 1 nm iron and 2 nm molybdenum. Figure 1E is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 4: All parameters are kept the same as example 3 except methane gas flow is 500 sccm. Figure 1F is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 5: All parameters are kept the same as example 3 except methane gas flow is 250 sccm. Figure 1G is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 6: All parameters are kept the same as example 3 except methane gas flow is 100 sccm. Figure 1H is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Examples 7-9:

Examples 7-9 mirror examples 3-6 in that the flow rates of ethylene gas used are decreased in sequential CVD processes, while keeping all other variables constant. As above, all of these examples show fine control may be achieved over the growth density, nanotube porosity, nanotube length and the resistance per square values. (Resistance per square is used to assess in general the porosity of the nanotubes and/or their overall conductive quality.) Figures for examples 7-9, respectively, show fabrics corresponding to decreasing the gas flow. As flow decreases, the fabric density decreases and resistance increases.

Example 7: The argon flow and hydrogen flow are kept constant at 100 sccm and 400 sccm, respectively. Ethylene gas is flowed at 5.0 sccm. Metal layers are as follow: 5.0 nm aluminum, 1.0 nm iron and 2.0 nm molybdenum, the CVD temperature is 800 °C, and is run for 10 minutes. Figure 1I is a micrograph of the film, which resulted from this procedure.

Example 8: All parameters are kept the same as example 7 except ethylene gas flow is 2.5 sccm. Figure 1J is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 9: All parameters are kept the same as example 7 except ethylene gas flow is 1.0 sccm. Figure 1K is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Examples 10-12:

Examples 10-12 show the effects of reducing CVD temperatures while keeping all other parameters constant. The CVD methods are otherwise much the same as in

example 1. These examples also show that fine control may be achieved in porosity, thickness and length of nanofabrics and nanotubes. Figures for examples 10-12, respectively, show fabrics corresponding to decreasing CVD temperatures. As the temperature decreases, the fabric density decreases, and the resistance increases.

Example 10: CVD is performed on a substrate of silicon coated with 15 nm aluminum, 1 nm iron and 2 nm molybdenum, using a 725 sccm flow of methane gas at 900 °C for ten minutes in Ar/H flow as above. Figure 1L is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 11: All parameters are kept the same as in example 10, except the CVD temperature is decreased to 850 °C. Figure 1M is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 12: All parameters are kept the same as in example 10, except the CVD temperature is decreased to 800 °C. Figure 1N is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Examples 13-16:

Figures for examples 13-16, respectively, show fabrics corresponding to decreasing CVD run time. As the run time decreases, the fabric density decreases, and the resistance increases.

Example 13: CVD is run for 10 minutes on a substrate of silicon coated with 15 nm aluminum, 1 nm iron, and 2 nm molybdenum at 850 °C in a 725 sccm flow of methane gas and 100:400 sccm Ar:H₂ as above. Figure 1O is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 14: All parameters are kept the same as example 13, except the CVD run time is decreased to five minutes. Figure 1P is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 15: All parameters are kept the same as in example 13, except the CVD run time is decreased to two minutes. Figure 1Q is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 16: All parameters are kept the same as in example 13, except the CVD run time is decreased to one minute. Figure 1R is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Examples 17-20:

Examples 17-20 show the effect that varying the thicknesses of the aluminum metal layer has on the resulting films. As above, all of these examples show fine control may be achieved over the growth density, nanotube porosity, nanotube length and the resistance per square values. Figures for examples 17-20, respectively, show fabrics corresponding to decreasing thickness of the metal layer catalyst. As the thickness decreases, the fabric density decreases, and the resistance increases.

Example 17: CVD is performed on a substrate of silicon coated with 25 nm aluminum, 1 nm iron and 2 nm molybdenum, using a 725 sccm flow of methane gas and the argon and hydrogen gas flow are kept constant at 100 sccm and 400 sccm, respectively, at 850 °C for ten minutes. Figure 1S is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 18: All parameters are kept the same as in example 17, except the thickness of the aluminum layer is decreased to 15 nm. Figure 1T is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 19: All parameters are kept the same as in example 17, except the thickness of the aluminum layer is decreased to 5 nm. Figure 1U is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 20: All parameters are kept the same as in example 17, except the thickness of the aluminum layer is decreased to 0 nm (no aluminum is deposited in this example). Figure 1V is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Examples 21-22:

Examples 21-22 show the results of altering thin metal layer thickness and using silicon dioxide as substrate. Altering the metal layer thickness allows tuning of the porosity and specifically the type of nanotubes. Thicker layers are more conducive to growing MWNTs while thinner layers grow better SWNTs and leave less residual metal

because they are vaporized at the high temperatures of nanotube growth. Figures for examples 21-22, respectively, show fabrics corresponding to decreasing thickness of the metal layer catalyst. As the thickness decreases, the fabric density decreases, and the resistance increases.

Example 21: CVD is performed on a silicon dioxide substrate coated with thin metal layers; 2.0 nm aluminum, 0.5 nm iron and 1.0 nm molybdenum at 850 °C in a 500 sccm flow of methane gas in 100:400 sccm Ar:H₂ for one minute. Figure 1W is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 22: All parameters are kept the same as example 21, except thin metal layers of the following thicknesses; 1.0 nm aluminum, 0.5 nm iron and 1.0 nm molybdenum were used. Figure 1X is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Examples 23-24:

Examples 23 and 24 show the films that are grown by CVD on silicon and silicon dioxide substrates. These examples illustrate control over porosity even on different substrates. Here we have an example of a semiconducting substrate and an insulating substrate. Growth is achievable on a variety of substrate layers allowing ready integration into typical semiconductor process flows and ease of manufacture. Figures for example 23 and 24 show that the fabric density changes with the type of substrate, and thus resistance changes.

Example 23: CVD is performed on a silicon substrate coated with thin metal layers; 15 nm aluminum, 1.0 nm iron and 2.0 nm molybdenum at 850 °C in a 500 sccm flow of methane gas for two minutes. Figure 1Y is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Example 24: All parameters are kept the same as example 23, except silicon dioxide is used as substrate. Figure 1Z is a micrograph of the film which resulted from this procedure.

Growing Nanofabrics with Nanoparticles

Another preferred method of growing nanofabrics uses metallic or metal oxide nanoparticles (e.g., iron oxide) as carbon nanotube growth catalyst. Metallic or metal-oxide nanoparticles have a narrow range of diameters. This narrow range can lead to more effective control over the diameter and type of nanotubes forming the eventual nanofabric. The surface of the substrate used can be derivitized to create a more hydrophobic or hydrophilic environment to promote better adhesion of the catalyst particles. The nature of the substrate allows control over the level of dispersion of the nanoparticles to a precision sufficient to generate monolayer nanotube fabrics.

Figure 3A shows a cross-sectional view of an exemplary structure 20 used to grow nanofabrics. A substrate 12 has a distribution 16 of metallic or metal oxide nanoparticles thereon. (For simplicity, the figure shows the distribution as a continuous layer, though people skilled in the art will appreciate that in reality the structure 20 will have a distribution of relatively discrete nanoparticles.) The substrate surface used for generation of carbon nanotubes may be any material including, but not limited to, silicon, thermal oxide, silicon oxide, silicon nitride, tungsten, tungsten/titanium and other typical insulators, semiconductors and metallic surfaces commonly used in CMOS and semiconductor fabrication processes the surface may have electronic components and patterns already defined therein, as mentioned above, and the substrate may be functionalized or non-functionalized.

Figure 3B illustrates a way of growing a nanofabric using a substrate coated with nanoparticles 16. A mixture of ferritin and water is created. For example, ferritin dissolved in deionized (DI) water at a typical concentration (1-1000 μM) (SIGMA catalog) is provided. The ferritin contains naturally encapsulated iron in an organic layer or shell, and can be processed so that the encapsulated iron may be used in subsequent nanotube generation. This shell is oxidized using air or oxygen oxidation or plasma ashing, which causes its removal leaving only an iron oxide nanoparticle. During CVD growth of nanotubes the iron oxide nanoparticles are reduced to leave metallic iron nanoparticles which catalyze the growth of nanotubes. The purpose of using ferritin or any appropriate nanoparticles is to cause the nanoparticles to be dispersed on the surface in an even fashion (monodisperse). Ferritin particles have a very narrow diameter range as do the nanoparticles discussed below.

The ferritin solution is applied 310 to a surface of substrate 12. Before application the substrate can be derivitized to make it more hydrophilic or hydrophobic in order to promote adhesion of the ferritin to the surface. The substrate is allowed to dry 320 (e.g. approximately five minutes has been found to be sufficient). This leaves a coating of ferritin on the surface of the substrate. The protein shells are then removed 330 from the ferritin particles. For example, the structure may be subjected to either an oxidation operation at 400-800 °C for about 15 minutes, or it may be subjected to a plasma ashing operation. The oxidation process removes substantially all of the proteinaceous shell from the ferritin, thereby leaving behind a coating 16 of nanoparticles of iron oxide. The nanoparticles are approximately two to five nanometers in diameter, or more particularly approximately three nanometers in diameter. (See Li, 46 Journal Physical Chem. above.) Once catalyst particles from ferritin are formed, CVD may be performed 340 to grow a nanofabric of nanotubes. The nanofabric may be grown, for example, over an entire wafer surface as a monolayer of contacting nanotubes. The above embodiment is conducive to growing a conductive (primarily) monolayer fabric with sufficient density to remain suspended over a switching junction.

Under yet other embodiments, metal ligand-catalyst precursor molecules are used to deposit metallic nanoparticles on a functionalized substrate surface to thereby help create growth of nanotubes. Typically, the formula of the metal/ligand complex will have a formula such as ML, in which M is a metal such as iron, cobalt, or nickel, and L is one or more organic ligands having an affinity for the metal. One general formula may be $C_xH_y(COOH)$, but other carbon, oxygen, nitrogen and/or sulfur-containing ligands are known and may be used. A metallic nanoparticle ligated to an organic moiety is deposited on a functionalized substrate surface. The surface is functionalized to optimize ligand bonding during spin coating, a procedure which may result in minimal deposition of untreated nanoparticles. Certain embodiments use a generic method to synthesize metallic nanoparticles with organic shells which have a very specific size regime for example 3-5 nm which can be monodisperse on a substrate.

Certain embodiments use prefabricated iron oxide particles as carbon nanotube growth catalyst. Iron oxide nanoparticles are applied to a substrate in a concentration sufficient to support the desired density of nanotube growth. The substrate is then

subjected to a CVD operation as described herein. The substrate, optionally, can be dried and/or oxidized prior to beginning the CVD run. For example, iron oxide nanoparticles may be applied to a substrate surface by spin coating. In one embodiment, iron oxide is suspended in deionized water at a 1:10 ratio. The aqueous iron suspension is applied to a substrate surface, and the surface is spun at approximately 1000 rpm to distribute the suspension. The surface is then spun at 4000 rpm to dry the suspension. More than one application of iron oxide nanoparticles may be performed. The number of applications of iron oxide nanoparticles required will vary depending on the concentration of the suspension used, the desired resulting surface density of nanoparticles, the physical properties of the desired fabric, and the physical properties of the substrate used.

Under yet other embodiments, a liquid catalyst precursor suspension is used. Figure 3C illustrates a way of growing a nanofabric using liquid metal catalyst. A liquid metal catalyst is created. For example, a dissolved metal catalyst, e.g., iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), is mixed with methanol and applied onto a substrate 350. The substrate is oxidized 360, e.g., by ashing, thereby leaving a dispersion of iron oxide nanoparticles on the surface of the substrate. The substrate is then subjected to a CVD operation 370 to grow nanotubes. Provided below are several exemplary ways of growing nanofabrics using the above principles.

Example 25:

This is an example of nanoparticles using metal-ligand catalyst precursor molecules. HMDS (hexamethyldisilane) is spun onto a silicon dioxide substrate at 4000 rpm for one minute as an adhesion layer. Iron nanoparticles are made by dissolving $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in solution of a lauric acid in methanol at a ratio of 1:3.3 Fe: lauric acid. The nitrate solution is evacuated to pump off nitric acid, and the solvent. The dried iron nanoparticles are then added to 10 mL toluene and 10 mL isopropanol to resuspend the nanoparticles in solution. The Fe nanoparticle solution is then diluted 1:25 in isopropanol. The iron nanoparticles in a 1:25 iron nanoparticle solution in isopropanol is then deposited on the wafer by spinning at 1000 rpm for 30 seconds, then at 4000 rpm for 20 seconds. Two Fe nanoparticle applications are deposited and spun. The substrate is baked at 100 °C to remove the solvent, it is then ashed for 30 minutes in O_2 plasma, CVD is performed at 850 °C for ten minutes in a 500 sccm flow of methane and a

100:400 sccm flow of Ar:H₂. Figure 3D is a micrograph of a nanofabric which resulted from this procedure. The nanoparticles in this embodiment can be tuned to a particular size by changing the organic ligand (analogous to the protein shell of ferritin) that is bound to the metal. Additionally, nanoparticles of different metal or metal oxide species may be mixed together in a solution and applied for use as catalyst, e.g., 50% Fe and 50% Co, or 33% Fe 33% Co and 33% Al, or any other appropriate combinations.

Example 26:

This is an example of iron nanoparticles in solution which are dispersed onto a silicon dioxide substrate and not spin coated on the surface. After the catalyst is dispersed onto the surface, the substrate is allowed to stand for 5 min., covered, and baked at 100 °C to remove solvent, and it is ashed. CVD is performed at 850 °C for ten minutes in a 500 sccm flow of methane and a 100:400 sccm flow of Ar: H₂. Figure 3E is a micrograph of a nanofabric which resulted from this procedure.

Example 27:

Example 27 demonstrates the growth of carbon nanotubes from a substrate with ferritin on the surface. The process involves the use of ferritin as a catalyst precursor. A 1:10 mixture of ferritin in deionized water is applied to a silica surface of a wafer. The wafer is dried, leaving a dispersed coating of ferritin on the surface of the substrate. The substrate is oxidized to remove all non-iron, organic matter and placed in the oven. The oven is ramped to 700 °C for 10 minutes in Ar:H₂, then it is ramped to 800 °C for seven minutes in Ar:H₂. CVD is performed at 800 °C with a 10 sccm flow of ethylene for 40 minutes in 600:400 sccm Ar:H₂. Figure 3F shows a FESEM micrograph of carbon nanotubes grown using ferritin as catalyst precursor.

Growing Nanofabrics with a combination of nanoparticles and thin metal layers

Another preferred method of growing nanofabrics uses nanoparticles in conjunction with thin metal layers on a substrate surface. This method allows one to easily distribute catalyst particles while taking advantage of the ease of thin layer deposition and their properties in assisting the process of growing nanotubes. Recall that aluminum and molybdenum are useful in generating surface carbon precursors that grow nanotubes.

Figure 4A shows a cross-sectional view of an exemplary structure 30 used to grow nanofabrics. A substrate 12 has a thin layer 14 of metal catalyst and a distribution 16 of nanoparticles thereover. The substrate surface used for generation of carbon nanotubes may be any material including, but not limited to silicon or thermal oxide, e.g. silicon oxide, alumina. The uppermost layer can be an insulator, semiconductor or metal. Typical substrates which are of interest include silicon dioxide (SiO_2), silicon nitride (Si_3N_4), titanium, titanium/tungsten and others used in standard CMOS and semiconductor processing. The surface may have already formed therein various components and structures (e.g., gratings) of the aforementioned materials. In addition, the surface may be functionalized or non-functionalized.

Figure 4B illustrates a way of growing a nanofabric of carbon nanotubes (e.g., to cover a wafer surface) by using nanoparticles in conjunction with thin metal layers. First, a substrate 12 is provided and a thin layer of metal catalyst is provided 410 to at least selected regions of a wafer or perhaps an entire wafer surface, as described above. This forms layer 14 of metal catalyst. Thereafter, a distribution of nanoparticles 16 is applied 420 to the surface of layer 14. This may be done using any of the above methods of applying nanoparticles, e.g., spin coating suspensions of nanoparticles. Catalyst precursors such as ferritin, liquid metal catalyst precursor and metal ligand-catalyst precursor molecules may also be used in conjunction with thin metal layers on substrates to grow carbon nanotube fabrics. Depending on how the nanotubes are applied, the substrate may be dried (optionally) 425. The substrate is oxidized 430. Once so formed, the structure 30 may be subjected to a CVD process 440 to form a nanofabric.

Forming Nanofabrics With Pre-Formed Nanotubes

Introduction

One preferred method of forming a nanofabric uses spin coating techniques in conjunction with pre-formed nanotubes. Nanotubes should be sufficiently free of amorphous carbon if the nanotubes are to be used as electronic elements. Among other advantages, this technique is more conducive to semiconductor manufacturing environments than growth of nanotubes by CVD because it uses a room temperature process that does not contribute to the thermal budget of the standard CMOS process

flows or semiconductor manufacturing methods. Additionally, the overall cost of this integration of nanotubes is very inexpensive.

Figure 5A shows an exemplary structure 50 having a wafer substrate 12 and a nanofabric 54 thereover. The nanofabric 54 may be made to cover an entire wafer surface.

An exemplary, non-limiting substrate 12 is like those described above. The substrate may be any material that will accept the deposition of nanotubes by spin coating, but preferably a material chosen from the group consisting of a thermal oxide or nitride, including but not limited to silicon dioxide, silicon nitride, alumina on silicon, or any combination of the following on silicon or silicon dioxide: aluminum, molybdenum, iron, titanium, platinum, and aluminum oxide, or any other substrate useful in the semiconductor industry.

Spin Coating Nanotubes on Functionalized Substrate Surfaces

Figure 5B shows a way of making a fabric of nanotubes on a functionalized carbon nanotube growth substrate surface 52. The substrate surface 52 may be prepared for spin coating by functionalizing the surface. Specifically, functionalization of a wafer/substrate surface involves derivitizing the surface of the substrate. For example, one could chemically convert a hydrophilic to hydrophobic state or provide functional groups such as amines, carboxylic acids, thiols or sulphonates to alter the surface characteristics of the substrate. Functionalization may include the optional primary step 510 of oxidizing or ashing the substrate in oxygen plasma to remove carbon and other impurities from the substrate surface and to provide a uniformly reactive, oxidized surface which is then reacted with a silane. One such polymer that may be used is 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS). The substrate surface 52 may be derivitized 520 prior to application of a nanotube suspension to enhance bonding of the nanotubes. The inventors foresee that any reactive silane could be used in functionalization of such a surface. In a particular, non-limiting embodiment, the substrate surface 52, whether or not subjected to ashing, is exposed to an approximately 1 to 50 millimolar solution of APTS in suitable organic solvent, e.g. hexane, but more preferably 13 to 28 millimolar APTS in hexane, such that approximately a monolayer of APTS is deposited on the substrate surface. In order to form such a monolayer of APTS, the substrate typically is

immersed in an APTS solution for 30 minutes. Once the surface 52 is prepared for spin coating, carbon nanotubes are dispersed 530 on the surface, and the surface is subjected to spinning in order to disperse the nanotubes, forming a nanotube fabric (e.g., fabric 54 of Fig. 5A). The substrate is then (optionally) annealed 540.

Different methods may be employed to apply nanotubes to surfaces to form nanofabrics: to attain desired fabric properties; the selection of one method over another depends, in part, on the properties of the pre-formed nanotubes being used. For example, under certain embodiments laser-ablated SWNTs are used; under other embodiments, commercially-available high pressure carbon monoxide decomposition SWNTs nanotubes are used, such as HiPco™ nanotubes available from Rice University; under still other embodiments, other nanotubes may be used.

Under some embodiments, laser-ablated nanotubes are mixed with a solvent at a concentration of about 100-500 µg/mL. Solvents which are quite useful for suspension of SWNTs and distribution via spin coating include isopropanol, methanol, ethanol, 1,2 dichlorobenzene, 1,3 dichlorobenzene, 1,4 dichlorobenzene, chlorobenzene, n-methylpyrrolidinone, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, acetonitrile, hexane, toluene, methylene chloride and chloroform. While all of these solvents have the ability to suspend nanotubes, the precise characteristics of the film desired and substrate used are important for solvent selection. If a low boiling solvent is desired hexane would, for example, be a better selection than DMSO. 1,2 dichlorobenzene is a preferred solvent owing to its excellent suspension properties and compatibility with industrial semiconductor processes.

Under some embodiments, HiPco™ nanotubes may be used. The HiPco™ nanotubes are SWNTs and relatively free from amorphous deposits, fibrous deposits and other impurities. HiPco™ tubes are mixed into orthodichlorobenzene at a more dilute concentration than are laser ablated nanotubes, typically 10-200 µg/mL.

Under the above embodiments, the preferred concentration depends on the length of the nanotubes used. Laser ablated nanotubes tend to have overall greater lengths than HiPco™ tubes. Regardless of the nanotubes used, the nanotubes in mixture should be adequately dispersed, e.g., by sonication.

Adequately-dispersed nanotubes may be applied 530 onto a substrate surface by spin coating. Such a surface should be relatively free of any residue remaining after storage or after any substrate preparation step, e.g. functionalization of the surface. If solvent, e.g. hexane is present on the substrate's surface, it may be removed, e.g., by baking at 100-115 °C for 1 minute. After removal of any storage solvent, the nanotubes are spun onto the substrate surface.

One way of spin coating the nanotubes involves spinning the substrate, for example, at 1000 rpm while depositing the nanotube solution on the substrate surface, for about 30 seconds or alternatively they can be applied before the spinning has begun. The substrate may (i.e., optionally) then be dried, for example, by spinning at 4000 rpm until dry. Further coats of nanotube suspension may be applied in like manner, until the substrate surface is coated with the desired density of nanotubes. Ribbon density may be varied based on desired use. Adequate layers of nanotubes typically have resistance per square measurements between 1-1000 k Ω /□. For particular applications, nanotube layers with resistances per square below 1 k Ω /□ may be preferred, and for yet other uses, nanotube films with resistance per square measurements of 1-10 M Ω /□ may be sufficient. Typically four coatings of the nanotube suspension are applied to the substrate surface to create a fabric that will have a redundancy of electrically conductive pathways. After a layer of nanotubes of desired density, i.e., a monolayer, is spun onto the substrate, the substrate may be baked 540 once again to remove any remaining solvent, e.g., at 100-115 °C. After four coatings are applied as described, a fabric resistance per square of ~100 k Ω is typically measured. The actual resistance per square depends upon the quality of the nanotubes used, their compositions, and overall purity.

Spin Coating Nanotubes on Non-Functionalized Substrate Surfaces

A non-functionalized substrate surface may be coated with nanotubes by spin coating. The surface may be oxidized, e.g., by ashing in oxygen plasma, to remove surface impurities, or it may be coated and not oxidized. The nanotubes used may be, but are not limited to, laser-ablated SWNTs or HiPco™ nanotubes.

Adequately dispersed nanotubes may be deposited on a non-functionalized substrate surface by spin coating. Similarly to the above, the substrate may be spun at 1000 rpm for 30 seconds while applying a nanotube solution to the substrate surface to

distribute the nanotubes or the solution may be applied first and then spun. Further coats of nanotube suspension may be applied until the substrate surface is coated with the desired density of nanotubes. The substrate may be dried (optionally) between application steps, e.g., by spinning at 4000 rpm until dry.

Similarly to the above, ribbon density may be varied based on desired use. Typically, eight coatings of the nanotube suspension are applied to the non-functionalized substrate surface, when using the preceding parameters, to attain a fabric of electrically conductive nanotubes. After a layer of nanotubes of desired density is spun onto the substrate surface, the substrate can be baked once again to remove any remaining solvent, e.g. at 100-115 °C. Such a method typically results in a nanotube layer resistance per square measurement of ~1-100 k Ω which is dependent both on the number of applications performed and the purity and character of the nanotubes used. Because nanotubes that have been deposited on a surface may be solvated and removed by subsequent applications of nanotubes in solvent, it may be desirable to cure the substrate and nanotubes before subsequent applications of solvated nanotubes. Such curing may be accomplished through evaporation or drying. Another way of limiting the subsequent dissolution and removal of already-spun-on tubes (removal by dissolution and from the centrifugal force overcoming van der Waals attraction between the nanotubes and the substrate surface) is to use a different solvent for subsequent spin coating steps.

The density of the nanotube ribbon may be controlled by altering such variables as including but not limited to functionalization of the underlying surface, spin coating parameters (length of time and RPM), solvent choice, nanotube type and concentration, diameter and length of nanotubes, number of applications and substrate type and composition.

Provided below are several exemplary ways of forming nanofabrics using the above principles.

Example 28:

A wafer substrate is first ashed in oxygen plasma for 15 minutes. After ashing, the substrate is bathed for 30 minutes in a solution of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS), the functionalization agent, and hexane at a ratio of 30-60 μ L of APTS to 10

mL of Hexane. During the surface functionalization step, a nanotube solution is prepared. HiPco™ SWNTs are mixed in a solution comprising 1 mg of nanotubes and 50 ml 1,2 dichlorobenzene. The nanotube solution is then sonicated for 1 hour to adequately disperse the nanotubes in the solvent solution. Before nanotube deposition, the substrate is removed from the hexane bath and is baked at 100-115 °C for 1 minute to remove any solvent residue. After baking, the nanotubes are spun onto the wafer at 1000 rpm for 30 seconds to distribute the nanotubes, and then they are spun at 4000 rpm to dry the wafer. Four such SWNT spin coatings are applied to the wafer. After spinning, the wafer is baked again at 100-115 °C to remove any remaining solvent.

A resistance per square measurement of 1-100 k Ω was measured. Figures 5C-D display FESEM images of different magnifications of HiPco™ SWNTs spun onto a functionalized surface.

Example 29:

All parameters are kept the same as in example 28 except 10 mg of laser-ablated nanotubes are mixed in 100 mL of 1,2 dichlorobenzene and are spun onto a wafer surface. A resistance per square of 100-400 k Ω was measured. Figure 5E displays a FESEM image of spun-on laser-ablated SWNTs with a functionalized surface. Some particles containing amorphous carbon impurities are observed also.

Example 30:

All parameters are kept constant as in example 29, except the substrate used for spin coating was stepped, i.e., not horizontally planar. Figure 5F displays a micrograph of a nanofabric spun on to the substrate according to this method; the micrograph shows that nanotubes conform to a substrate surface via van der Waals attraction. The inventors contemplate that conformal nanofabrics may be useful in fabrication of non-horizontal electromechanical switches, especially vertical electromechanical switches or also as interconnects, actuators, relays, sensors and other electronic elements.

Example 31:

Carbon nanotubes are deposited on a non-functionalized surface as follows. A wafer surface is ashed for 1 minute. A nanotube solution is deposited and spun on to the

wafer as presented in Example 28, above. Eight applications of nanotube mixture are applied to the wafer surface, producing resistance per square measurements on varying sections of the nanotube fabric ranging from 50 to 100 k Ω . Figure 5G displays an FESEM image of SWNTs spun onto a non-functionalized wafer surface with sufficient applications to generate a multilayer nanofabric. Figure 5H displays an FESEM micrograph of a monolayer fabric spun onto a substrate which has a prefabricated metal electrode with a width of about 130 nm shown.

Preferred embodiments operate with a range of concentrations for pre-formed nanotubes. For example for laser ablated nanotubes a concentration of about 0.1-.5 mg/mL (100-500ug/mL) is used. The concentration is preferably adjusted depending upon the purity and length of the nanotubes; for example, shorter nanotubes have one spinning regime and longer ones have a different regime.

In addition, preferred embodiments preferably subject the nanotube solution to sonication. For example, preferred embodiments use sonication times such as 30-120 minutes.

Patterning Nanofabrics

The new and improved methods for creating nanofabrics may be used to create articles therefrom. The U.S. Patent Applications, identified and incorporated above, describe specific (but not limiting) uses of such fabrics and articles. For example, the various masking and patterning techniques for selectively removing portions of the fabric are described in these applications but are not repeated here for the sake of brevity. Moreover, various component architectures are described in the incorporated applications but not repeated here for the sake of brevity.

Figure 6, for example, is a cross-sectional view of exemplary structures used in creating patterned nanofabrics. This method creates patches of carbon nanotube fabric which can be used as electronic elements. Such a patch of nanotube fabric may be used as an electromechanical switch, or as an electronic interconnect. An intermediate structure 600 is provided. Structure 600 comprises a nanofabric 620 overlying a substrate 610. The substrate 610 could be a simple substrate made of a single material; it could be a substrate which has already undergone some processing, e.g., to include vias, plugs or other elements, etc. The nanofabric 620 may be grown or formed using

any of the methods disclosed or incorporated above. The nanofabric may be of SWNTs or multi-walled nanotubes. A layer of resist 630 is applied over the nanofabric 620 to form intermediate structure 640. The resist 630 is then patterned using any of a variety of techniques, including but not limited to those described in the incorporated references. For example, the resist may be patterned to correspond to the desired pattern of nanofabric patches, so that the resist will cover (and define) the desired patches. Removing selected portions of the resist (e.g., exposed portions) will create intermediate structure 650. The intermediate structure 650 includes exposed nanofabric portions 670 and remaining resist portions 660. The exposed nanofabric portions 670 may be removed in many ways; for example, by performing a reactive ion etch procedure, or oxidizing the substrate, by plasma ashing, air oxidation or other reaction methods to remove all nanotube fabric except for the desired patches, thereby creating intermediate structure 680. The remaining resist portions 660 may then be stripped from intermediate structure 680, yielding structure 690 which includes patterned patches 695 of nanofabric.

As explained in the incorporated references, the nanofabric 620 may be formed or grown over defined regions of sacrificial material and over defined support regions. The sacrificial material may be subsequently removed, yielding suspended articles of nanofabric. See, for example, Electromechanical Memory Array Using Nanotube Ribbons and Method for Making Same (U.S. Pat. Apl. Ser. No. 09/915,093) filed July 25, 2001, for an architecture which suspends ribbons of nanofabric.

Figure 7, for example, is a cross-sectional view of exemplary structures used in creating suspended, patterned nanofabrics. This method creates suspended patches of carbon nanotube fabric, which can be used as electronic elements. Such a patch of nanotube fabric may be used as an electromechanical switch, or as an actuator, a relay, a sensor, especially a biosensor or chemical sensor.

An intermediate structure 700 is provided. Structure 700 comprises defined regions of sacrificial material 720 overlying a substrate 710 (which as outlined above could made of a single material; could be a substrate which has already undergone some processing, e.g. to include vias, plugs or other elements, etc.). A nanofabric 730 covers the substrate surface and the sacrificial material 720. The nanofabric 730 may be formed or grown as outlined above and may be multilayer or single layer and may have

single- or multi-walled nanotubes. A layer of resist 740 is applied over the nanofabric 730 to create intermediate structure 745. The resist 740 is then patterned (not shown). Removing selected portions of the resist (e.g., exposed portions) will create intermediate structure 750. The intermediate structure 750 includes exposed nanofabric portions 770 and remaining resist portions 760. The exposed nanofabric portions 770 may be removed in many ways; for example, by performing a reactive ion etch procedure, or oxidizing the substrate, by plasma ashing, air oxidation or other reactive methods to remove all nanotube fabric except for the desired patches, thereby creating intermediate structure 780. The remaining resist portions 760 may then be stripped from intermediate structure 780, yielding structure 790 which includes patterned nanofabric patches 795 overlying defined sacrificial material 720. The sacrificial layer 720 is removed by selective etching, leaving substantially intact the suspended patterned nanofabric 795 and leaving an air gap 798 in the place of the removed sacrificial layer. The inventors contemplate that the stripping of the remaining resist portions 760 and removal of sacrificial material 720 may be done in the same step, with an appropriate process.

Figure 8A, for example, is a cross-sectional view of exemplary structures used in creating suspended, patterned nanofabrics. This method creates suspended patches of carbon nanotube fabric overlying an electrode with which the nanofabric may come into electrically conductive contact when the nanofabric is deflected. Such a device can be used as an electronic element, e.g. as an electromechanical switch, etc.

An intermediate structure 800 is provided. Structure 800 comprises a substrate 810 (similar to those described above) with already defined electrodes 820 (e.g., made of sufficiently conductive material, such as doped semiconductor or metal) and defined sacrificial material 830 thereover. A nanofabric 840 covers the substrate surface and the sacrificial layer 830. The nanofabric may be made by any of the above-described methods. Similar to that described above and as described in the incorporated references, the nanofabric 840 may be patterned (e.g., lithographic patterning) and defined portions of nanofabric may be removed to form intermediate structure 850. Patterned nanofabric articles 860 then cover defined sacrificial material 830 which in turn cover electrodes 820. The sacrificial material 830 may then be removed by selective etching, leaving remaining structures substantially intact, yielding structure

870. Structure 870 comprises suspended nanofabric articles 860 separated from electrodes 820. The nanofabric articles 860 and/or the electrodes may then be subjected to electrical stimulus to cause the nanofabric articles 860 to deflect toward, or away from, electrodes 820. As described in the incorporated references, the deflected articles retain their deflected state in a non-volatile manner.

Example 32:

A wafer substrate, an overlying nanofabric, an embedded titanium electrode under a sacrificial layer of Al_2O_3 are provided. Shipley 1805 photoresist is applied to the wafer surface by spin coating at 4000 rpm for 60 seconds. The photoresist is exposed using a Kasper Mask Aligner for 8 seconds. The pattern is developed using a basic developer, thereby exposing portions of nanofabric and leaving other portions protected by the photoresist. The substrate is rinsed in deionized water and dried at 115 °C. The exposed portions of nanofabric are removed by plasma ashing for five minutes with 25 cubic feet per minute oxygen at a pressure of 280 millitorr and a power of 300 Watts. The substrate is soaked in n-methylpyrrolidinone at 70 °C to remove remaining photoresist for 30 minutes. The substrate is rinsed in isopropanol and dried. Hot phosphoric acid is applied to remove the Al_2O_3 , leaving a patterned nanofabric suspended over an electrode with which it may come into electrical contact when deflected. Figure 8B displays an FESEM image of patterned nanofabrics made by this method. In the micrograph, bare substrate regions are dark, nanofabric patches are light in color and the longitudinal light stripe is a metallic electrode. Typical resistivity for a patterned trace with a length of 100 μm and width of 3 μm is 1-10 M Ω . Figure 8C displays an FESM image of the same structure as in 8B under greater magnification. The dark longitudinal stripe is the sacrificial layer overlying the metal electrode. Figure 8D displays an FESM image of the same structure with the sacrificial layer removed; the nanofabric can be seen suspended over and not in contact with the electrode.

Controlled Composition of Types of Nanotubes in Nanofabric

Other embodiments involve controlled composition of carbon nanotube fabrics. Specifically, methods may be employed to control the relative amount of metallic and semiconducting nanotubes in the nanofabric. In this fashion, the nanofabric may be made to have a higher or lower percentage of metallic nanotubes relative to

semiconducting nanotubes. Correspondingly, other properties of the nanofabric (e.g., resistance) will change. The control may be accomplished by direct growth, removal of undesired species, or application of purified nanotubes.

With regard to controlled direct growth, methods are known, for example, to selectively grow semiconducting nanotubes. (See Kim et al., Synthesis of Ultralong and High Percentage of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, Vol. 2 Nanoletters 703 (2002).) The inventors envision a protocol in which selective growth of fabrics of semiconducting or metallic nanotubes followed by etching would produce nanotube ribbons or traces useful in fabrication of electromechanical devices.

With regard to removal of undesired species, methods are known, for example, to process MWNTs and SWNT ropes to convert such into metallic or semidconducting nanotubes as desired. (See Collins et al., Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown, Vol. 292 Science 706 (2001).)

With regard to application of purified nanotubes, using proper bulk nanotube preparations which contain primarily metallic or semiconducting nanotubes would allow application of a nanotube fabric to a substrate. The application could be performed via spin coating of a nanotube stock solution onto a substrate, dipping a substrate into a nanotube stock solution, spraying of nanotube stock solutions onto a surface or other methods. Application of single-walled, multiwalled or mixtures of such nanotubes can be envisioned with subsequent patterning and etching to generate fabrics or traces of sufficient length and width to make electronic devices.

By way of example, figure 1B.2 is similar to figure 1B.1 and the description thereof is not repeated. In material part, the method of figure 1B.2 removes the optional step of annealing nanotubes found in figure 1B.1 and substitutes it with a selective removal of nanotubes, e.g., removing semiconducting nanotubes or metallic. By doing so the composition of the nanofabric may be controlled.

Figures 3G-H is similar to figures 3B-C and the descriptions thereof are not repeated. In material part, the method of figure 3G adds a selective removal 345 of nanotubes, e.g., removing semiconducting nanotubes or metallic; analogously, the

method of figure 3H adds a selective removal 380 of nanotubes. By doing so the composition of the nanofabric may be controlled.

Figure 4C is similar to figures 4B and the description thereof is not repeated. In material part, the method of figure 4C adds a selective removal 450 of nanotubes, e.g., removing semiconducting nanotubes or metallic. By doing so the composition of the nanofabric may be controlled.

Figure 4D is similar to figure 4B and the description thereof is not repeated. In material part, the method of figure 4D substitutes the CVD step 440 of figure 4B with a selective growth 440' of nanotubes, in which the growth process affects the relative concentration of one type of nanotube as compared to another. By doing so the composition of the nanofabric may be controlled.

Under some of the above embodiments, the application of nanotubes may be iterative. Thus for example a nanofabric may be created and subsequently processed to remove semiconducting nanotubes and then another application of nanotubes may be applied. Repeated application and removal will increase the relative amount of metallic or semiconducting nanotubes in the resulting nanofabric.

Figure 5I is similar to figure 5B and the description thereof is not repeated. In material part, the method of figure 5I removes the optional annealing step 540 of figure 5B and adds a selective removal 550 of nanotubes, e.g., removing semiconducting nanotubes or metallic. By doing so the composition of the nanofabric may be controlled. This process step 550 can be iterated to generate a more dense nanofabric.

Figure 5J is similar to figure 5B and the description thereof is not repeated. In material part, the method of figure 5I removes the optional annealing step 540 of figure 5B and substitutes the dispersal step 530 with a new dispersal step 530', in which the nanotubes that are disperse have a controlled composition, e.g., selected amounts of metallic nanotubes. By doing so the composition of the nanofabric may be controlled. This process step 530' can be iterated to generate a more dense nanofabric.

Other embodiments

Catalyst deposited on substrate surface or remaining in spun-on SWNTs may be removed by rinse/wash steps if a desired property of the ribbon included that it be free

of metal/catalyst. This could be performed by successive treatments in an appropriate solvent or acid which would cause the removal of the exterior carbon shell that typically passivates the particles during nanotube growth. Other unreacted nanoparticles could be removed with just a mild solvent wash.

Some of the above methods of manufacturing such nanofabrics and patterning articles therefrom are conducive to certain environments, such as a circuit manufacturing environment. Other methods provide nanofabrics and articles therefrom that have desirable characteristics, such as an ability to adhere to hydrophobic surfaces (found in many electronic devices), even when the feature size is in the nanometer regime (<200 nm).

While the inventors typically desire a monolayer fabric of single-walled nanotubes, for certain applications it may be desirable to have multilayer fabrics to increase current density, redundancy or other mechanical or electrical characteristics. Additionally it may be desirable to use either a monolayer fabric or a multilayer fabric comprising MWNTs for certain applications or a mixture of single-walled and multi-walled nanotubes. The previous methods illustrate that control over catalyst type, catalyst distribution, surface derivitization, temperature, feedstock gas types, feedstock gas pressures and volumes, reaction time and other conditions allow growth of fabrics of single-walled, multi-walled or mixed single- and multi-walled nanotube fabrics that are at the least monolayers in nature but could be thicker as desired with measurable electrical characteristics.

In the case of formation of fabrics using pre-grown nanotubes, formulation of nanotube solutions in appropriate solvents with subsequent distribution over surfaces with or without derivitization allows exquisite control over porosity and density of the fabrics and would lead to facile generation of single-walled, multi-walled or mixed single- and multi-walled fabrics that are at the least monolayers in nature but could be thicker as desired with measurable electrical characteristics.

It will be further appreciated that the scope of the present invention is not limited to the above-described embodiments, but rather is defined by the appended claims, and that these claims will encompass modifications of and improvements to what has been described.

What is claimed is:

1. A method of making an article, comprising:

providing a substrate;

applying preformed nanotubes to a surface of the substrate to create a non-woven fabric of carbon nanotubes;

selectively removing portions of the non-woven fabric according to a defined pattern to create the article.
2. The method of claim 1 including functionalizing the surface to promote adhesion of the preformed nanotubes to the surface of the substrate.
3. The method of claim 2 wherein the act of functionalizing the surface includes derivitizing the surface to chemically convert the surface state.
4. The method of claim 2 further including oxidizing the surface to remove carbon and other impurities.
5. The method of claim 1 wherein the surface is reacted with a silane.
6. The method of claim 1 wherein the surface is exposed to 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS).
7. The method of claim 6 wherein the surface is exposed to an approximately 1-50 molar solution of APTS.
8. The method of claim 6 wherein the surface is exposed to an approximately 13-28 molar solution of APTS.
9. The method of claim 8 wherein the solution of APTS includes hexane.
10. The method of claim 7 wherein the substrate is immersed in the solution of APTS for a predetermined time.
11. The method of claim 5 wherein silane is deposited on the surface as substantially a monolayer.

12. The method of claim 9 wherein the substrate is stored in hexane prior to the application of pre-formed nanotubes.
13. The method of claim 1 wherein the application of nanotubes to the surface includes spinning the substrate to disperse the pre-formed nanotubes.
14. The method of claim 1 wherein the pre-formed nanotubes are laser-ablated nanotubes.
15. The method of claim 1 wherein the pre-formed nanotubes are high pressure carbon monoxide decomposition nanotubes.
16. The method of claim 1 wherein the pre-formed nanotubes are single-walled nanotubes.
17. The method of claim 1 wherein the pre-formed nanotubes are multi-walled nanotubes.
18. The method of claim 14 wherein the nanotubes are mixed with a solvent at a concentration of about 100-500 $\mu\text{g/mL}$.
19. The method of claim 18 wherein the solvent is 1,2 dichlorobenzene.
20. The method of claim 18 wherein the nanotubes in the solvent are caused to be dispersed.
21. The method of claim 20 wherein the solution of nanotubes and solvent are subjected to sonication.
22. The method of claim 15 wherein the nanotubes are mixed with a solvent at a concentration of about 10-200 $\mu\text{g/mL}$.
23. The method of claim 22 wherein the solvent is 1,2 dichlorobenzene.
24. The method of claim 22 wherein the nanotubes in the solvent are caused to be dispersed.
25. The method of claim 24 wherein the solution of nanotubes and solvent are subjected to sonication.

26. The method of claim 13 wherein the substrate is caused to spin at a predefined rate as a solution including nanotubes is deposited on the surface and wherein the surface continues to spin for a defined duration.
27. The method of claim 26 wherein the predefined rate is about 1000 rpm and the defined duration is about 30 seconds.
28. The method of claim 26 wherein the substrate is dried subsequent to the application of nanotubes.
29. The method of claim 28 wherein the substrate is dried by a subsequent spinning operation.
30. The method of claim 13 wherein the application of nanotubes is accomplished by multiple spin coating operations of a solution of pre-formed nanotubes.
31. The method of claim 30 wherein between spin coating operations the substrate is dried of solvent.
32. The method of claim 1 wherein the application of nanotubes causes a sufficient density of nanotubes to yield a non-woven fabric characterized by a resistance of about 1-1000 $k\Omega/\square$.
33. The method of claim 1 wherein the substrate with non-woven fabric is annealed.
34. The method of claim 1 wherein the carbon nanotubes of the non-woven fabric include metallic nanotubes and semiconducting nanotubes and wherein the relative composition of metallic and semiconducting nanotubes in the fabric is controlled.
35. The method of claim 1 wherein the carbon nanotubes of the non-woven fabric include metallic nanotubes and semiconducting nanotubes and wherein the method further includes selectively removing metallic nanotubes.
36. The method of claim 1 wherein the carbon nanotubes of the non-woven fabric include metallic nanotubes and semiconducting nanotubes and wherein the method further includes selectively removing semiconducting nanotubes.

37. The method of claim 35 wherein subsequent to selectively removing metallic nanotubes a subsequent application of preformed nanotubes is made.
38. The method of claim 36 wherein subsequent to selectively removing semiconducting nanotubes a subsequent application of preformed nanotubes is made.
39. The method of claim 1 wherein the non-woven fabric is made to cover the surface of the substrate and to be of substantially uniform density.
40. The method of claim 1 wherein the non-woven fabric is made to cover the surface of the substrate and to be about 2nm or less in thickness.
41. A method of making a non-woven fabric of nanotubes to a wafer substrate, comprising:
- providing a wafer substrate; and
 - applying preformed nanotubes to a surface of the wafer substrate to create a non-woven fabric of carbon nanotubes in contact and wherein the non-woven fabric is of substantially uniform density.
42. The method of claim 41 wherein the fabric is primarily a monolayer of nanotubes.
43. The method of claim 41 wherein the fabric is about 2nm or less in thickness.
44. The method of claim 41 wherein the preformed nanotubes are single-walled nanotubes.
45. The method of claim 41 including functionalizing the surface to promote adhesion of the preformed nanotubes to the surface of the wafer substrate.
46. The method of claim 43 wherein the act of functionalizing the surface includes derivitizing the surface to chemically convert the surface state.
47. The method of claim 43 further including oxidizing the surface to remove carbon and other impurities.
48. The method of claim 41 wherein the surface is reacted with a silane.

49. The method of claim 41 wherein the surface is exposed to 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS).
50. The method of claim 47 wherein the surface is exposed to an approximately 1-50 molar solution of APTS.
51. The method of claim 47 wherein the surface is exposed to an approximately 13-28 molar solution of APTS.
52. The method of claim 49 wherein the solution of APTS includes hexane.
53. The method of claim 48 wherein the substrate is immersed in the solution of APTS for a predetermined time.
54. The method of claim 46 wherein silane is deposited on the surface as substantially a monolayer.
55. The method of claim 41 wherein the preformed nanotubes applied to the substrate have a controlled composition of metallic nanotubes relative to semiconducting nanotubes.
56. The method of claim 41 wherein the application of nanotubes to the surface includes spinning the substrate to disperse the pre-formed nanotubes.
57. The method of claim 41 wherein the pre-formed nanotubes are laser-ablated nanotubes.
58. The method of claim 41 wherein the pre-formed nanotubes are high pressure carbon monoxide decomposition nanotubes.
59. The method of claim 41 wherein the pre-formed nanotubes are carbon single-walled nanotubes.
60. The method of claim 41 wherein the pre-formed nanotubes are multi-walled nanotubes.
61. The method of claim 55 wherein the nanotubes are mixed with a solvent at a concentration of about 100-500 $\mu\text{g/mL}$.

62. The method of claim 59 wherein the solvent is 1,2 dichlorobenzene.
63. The method of claim 59 wherein the nanotubes in the solvent are caused to be dispersed.
64. The method of claim 61 wherein the solution of nanotubes and solvent are subjected to sonication.
65. The method of claim 56 wherein the nanotubes are mixed with a solvent at a concentration of about 10-200 $\mu\text{g/mL}$.
66. The method of claim 63 wherein the solvent is 1,2 dichlorobenzene.
67. The method of claim 63 wherein the nanotubes in the solvent are caused to be dispersed.
68. The method of claim 65 wherein the solution of nanotubes and solvent are subjected to sonication.
69. The method of claim 54 wherein the substrate is caused to spin at a predefined rate as a solution including nanotubes is deposited on the surface and wherein the surface continues to spin for a defined duration.
70. The method of claim 67 wherein the predefined rate is about 1000 rpm and the defined duration is about 30 seconds.
71. The method of claim 67 wherein the substrate is dried subsequent to the application of nanotubes.
72. The method of claim 69 wherein the substrate is dried by a subsequent spinning operation.
73. The method of claim 54 wherein the application of nanotubes is accomplished by multiple spin coating operations of a solution of pre-formed nanotubes.
74. The method of claim 71 wherein between spin coating operations the substrate is dried of solvent.

75. The method of claim 41 wherein the application of nanotubes causes a sufficient density of nanotubes to yield a non-woven fabric characterized by a resistance of about 1-1000 k Ω /□.
75. The method of claim 41 wherein the substrate with non-woven fabric are annealed.
76. The method of claim 41 wherein the carbon nanotubes of the non-woven fabric include metallic nanotubes and semiconducting nanotubes and wherein the relative composition of metallic and semiconducting nanotubes in the fabric is controlled.
77. The method of claim 41 wherein the carbon nanotubes of the non-woven fabric include metallic nanotubes and semiconducting nanotubes and wherein the method further includes selectively removing metallic nanotubes.
78. The method of claim 41 wherein the carbon nanotubes of the non-woven fabric include metallic nanotubes and semiconducting nanotubes and wherein the method further includes selectively removing semiconducting nanotubes.
79. The method of claim 77 wherein subsequent to selectively removing metallic nanotubes a subsequent application of preformed nanotubes is made.
80. The method of claim 78 wherein subsequent to selectively removing semiconducting nanotubes a subsequent application of preformed nanotubes is made.
81. The method of claim 1 wherein the preformed nanotubes applied to the substrate have a controlled composition of metallic nanotubes relative to semiconducting nanotubes.

Figure 1A

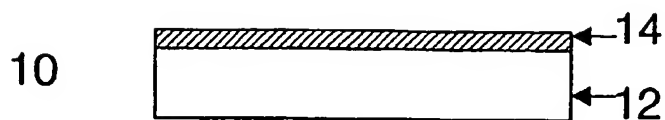


Figure 1B.1

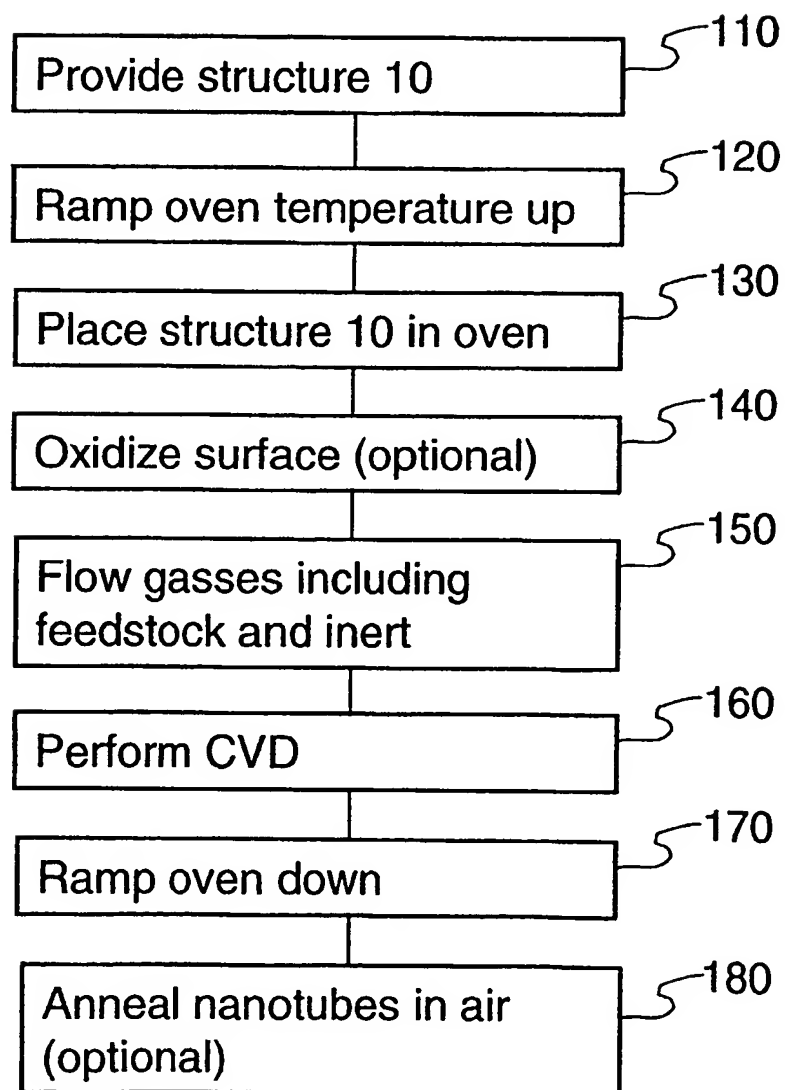


Figure 1B.2

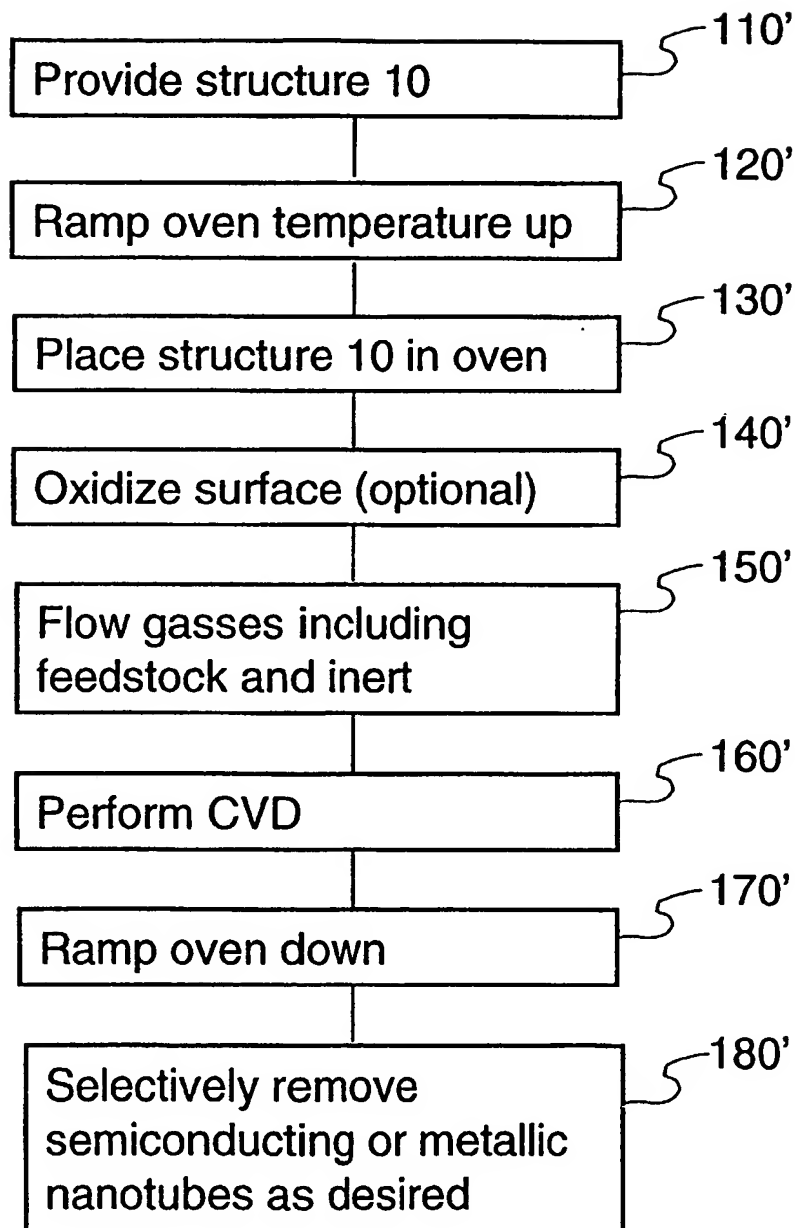


Figure 1C

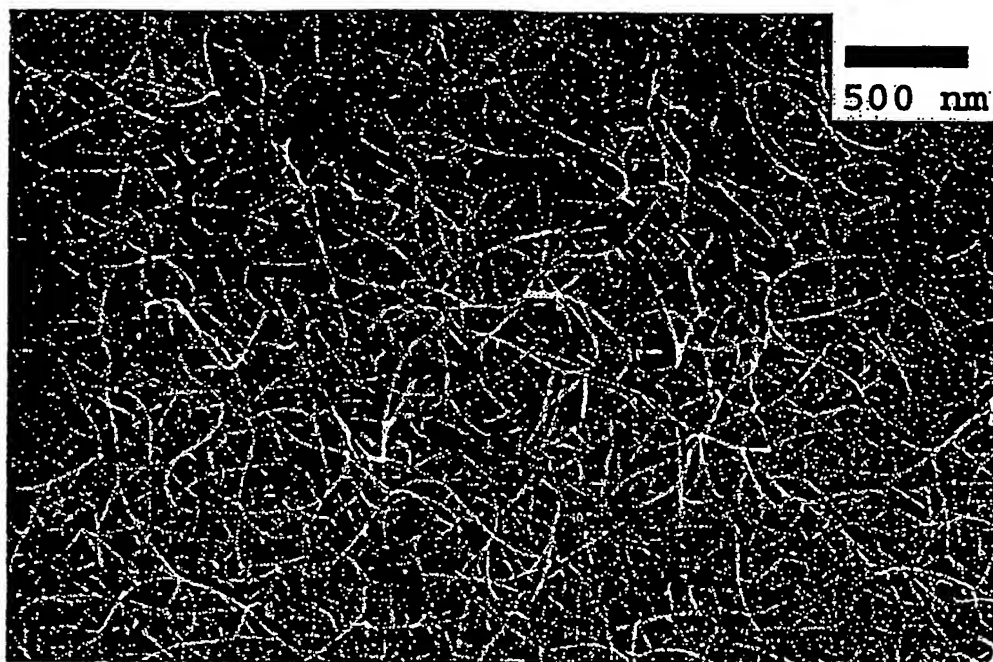


Figure 1D

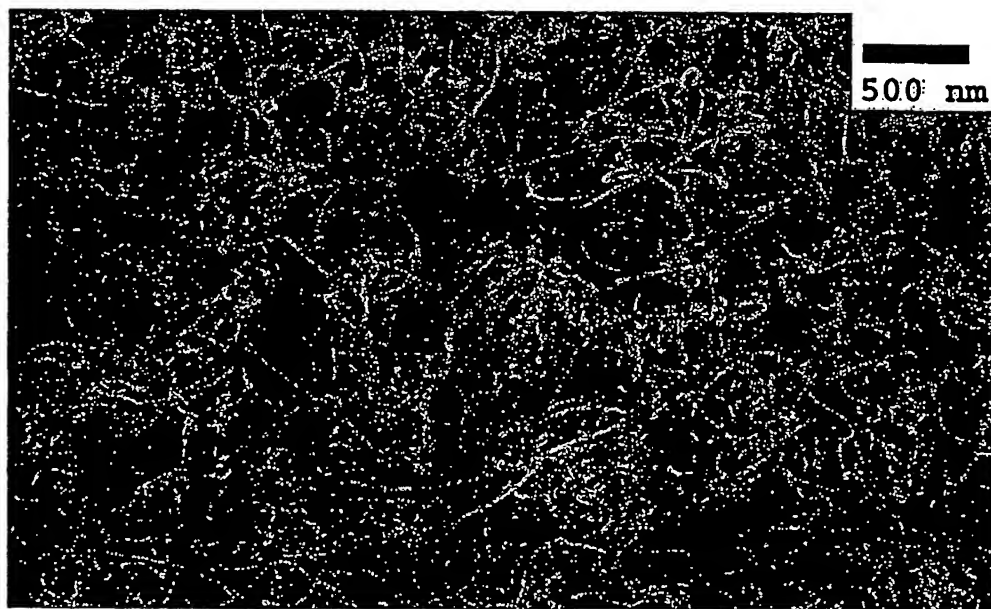


Figure 1E

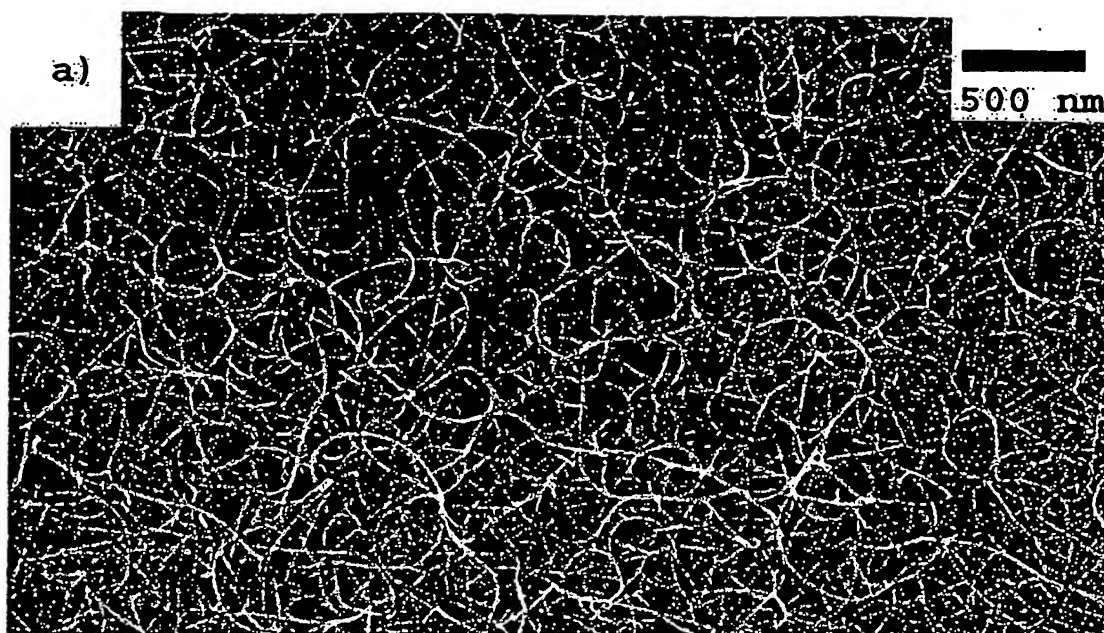


Figure 1F

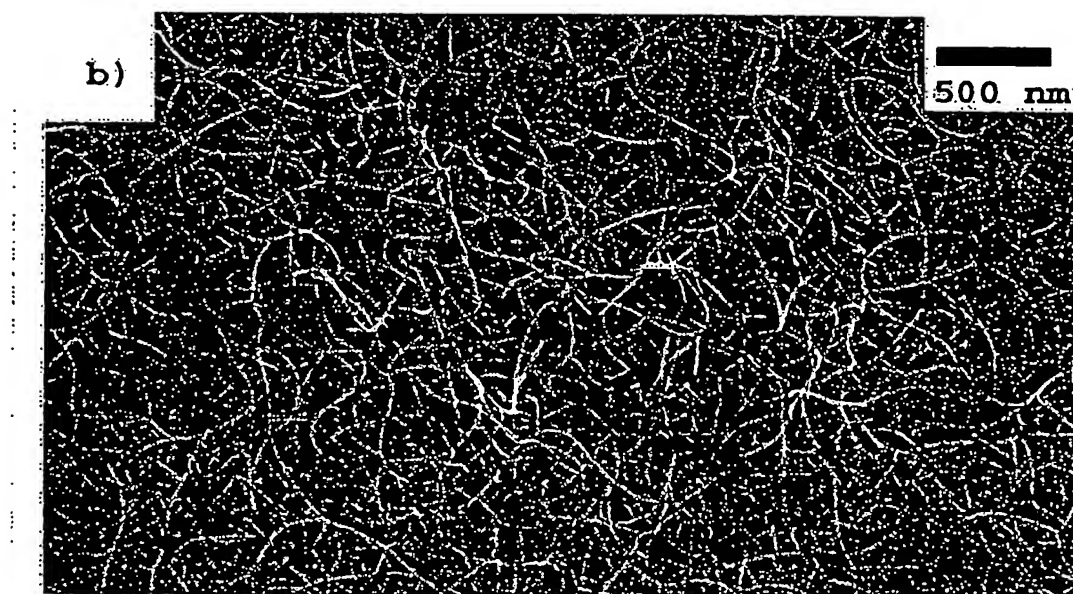


Figure 1G

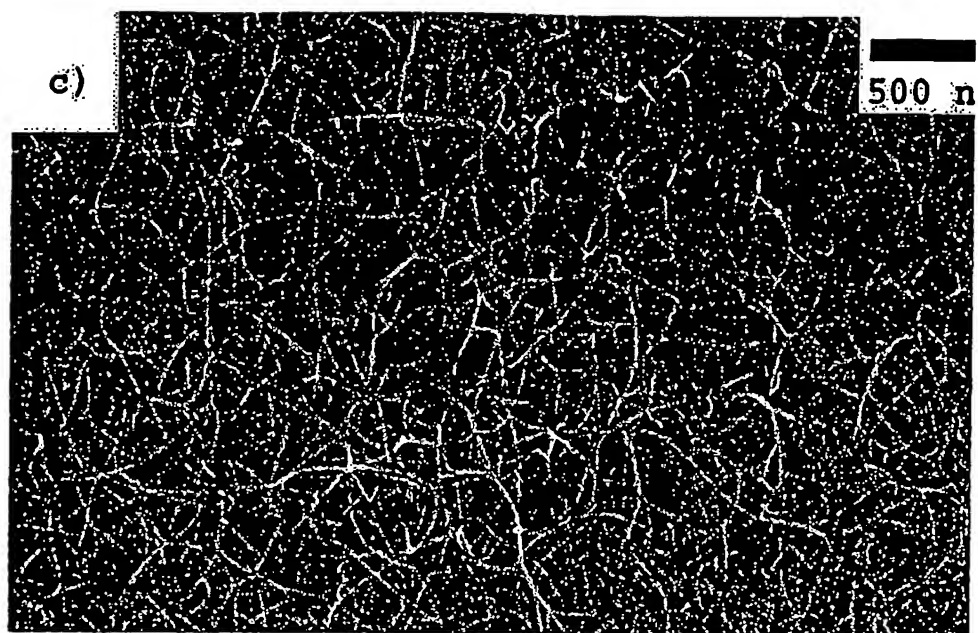


Figure 1H

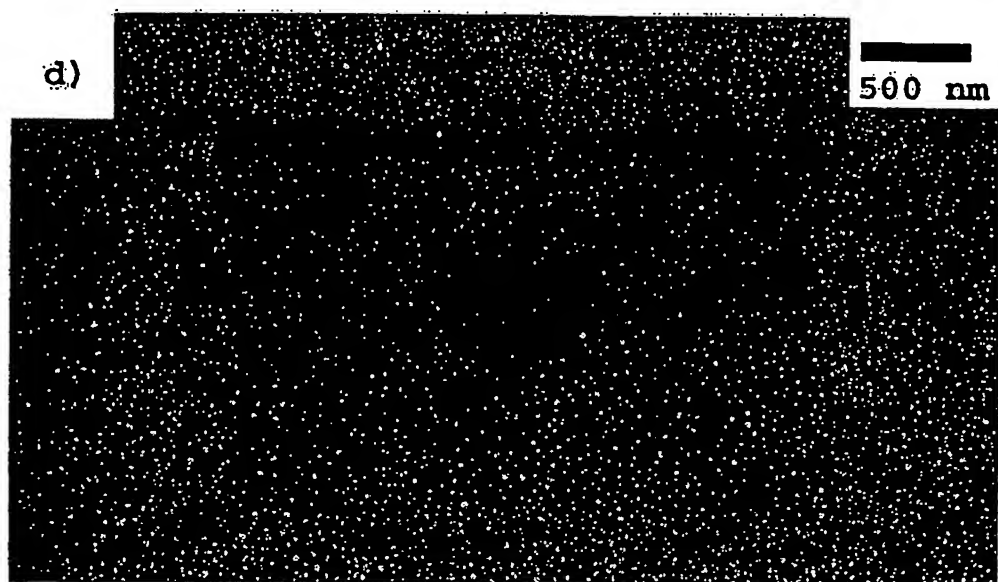


Figure 1I

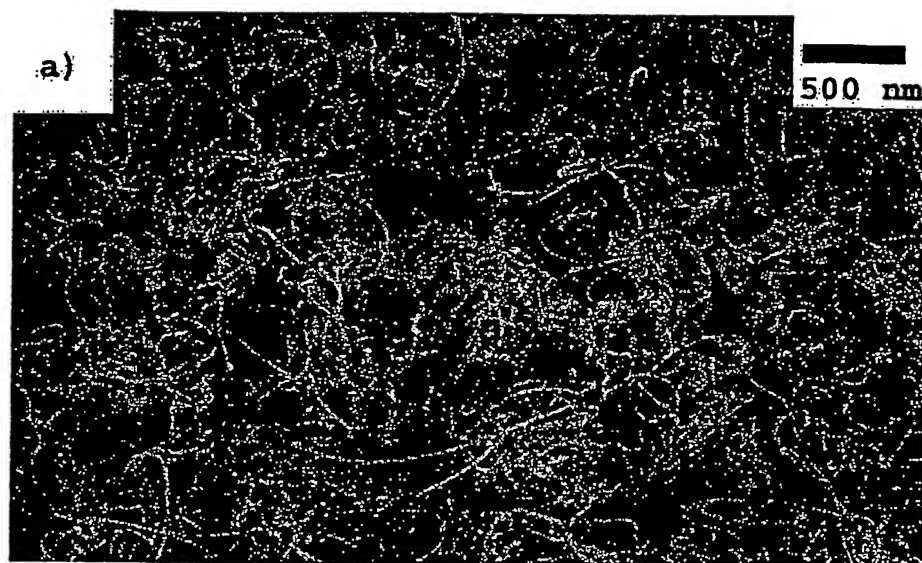


Figure 1J

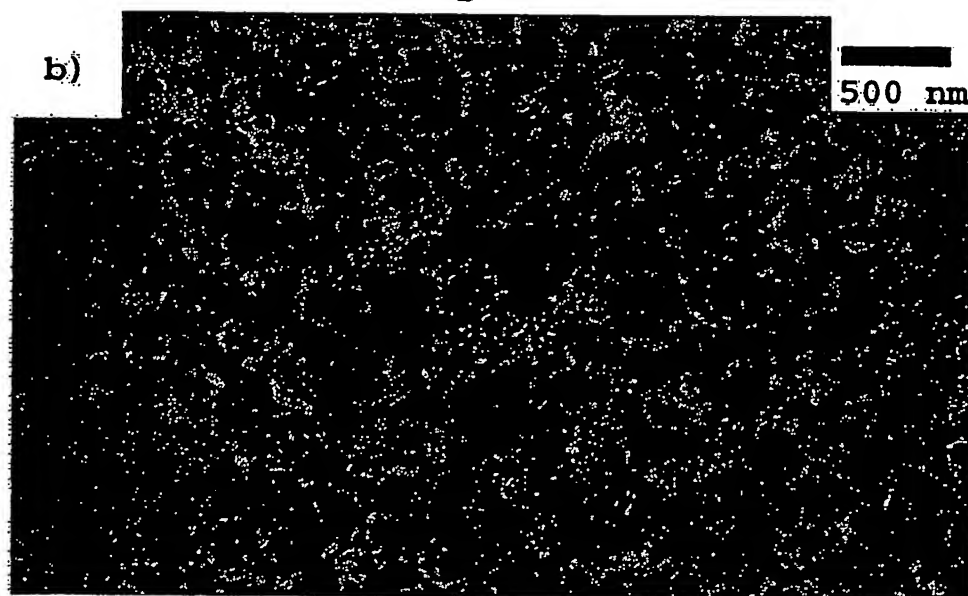


Figure 1K

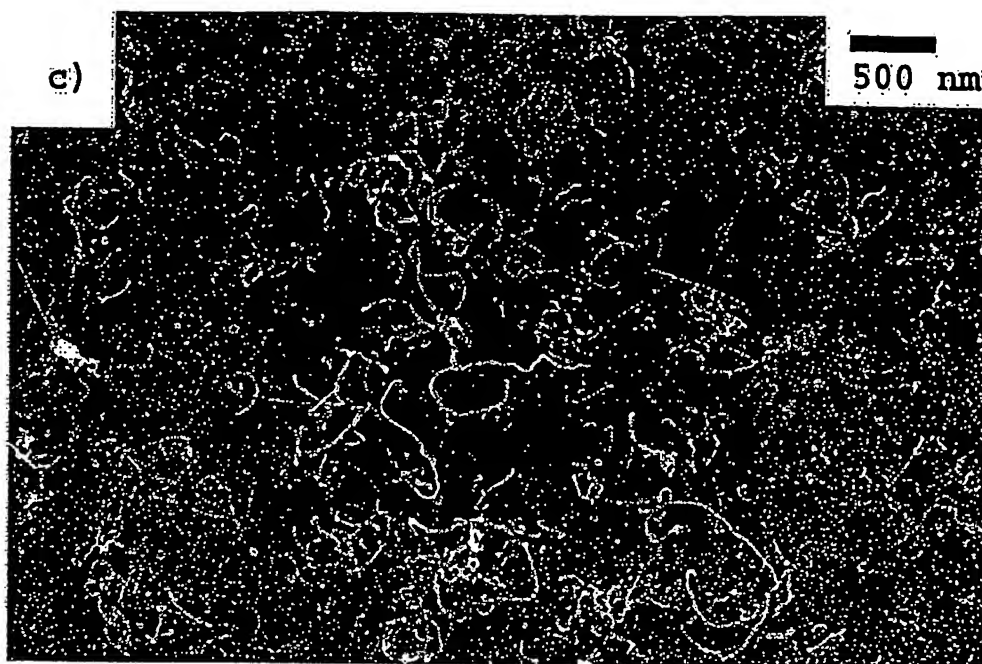


Figure 1L

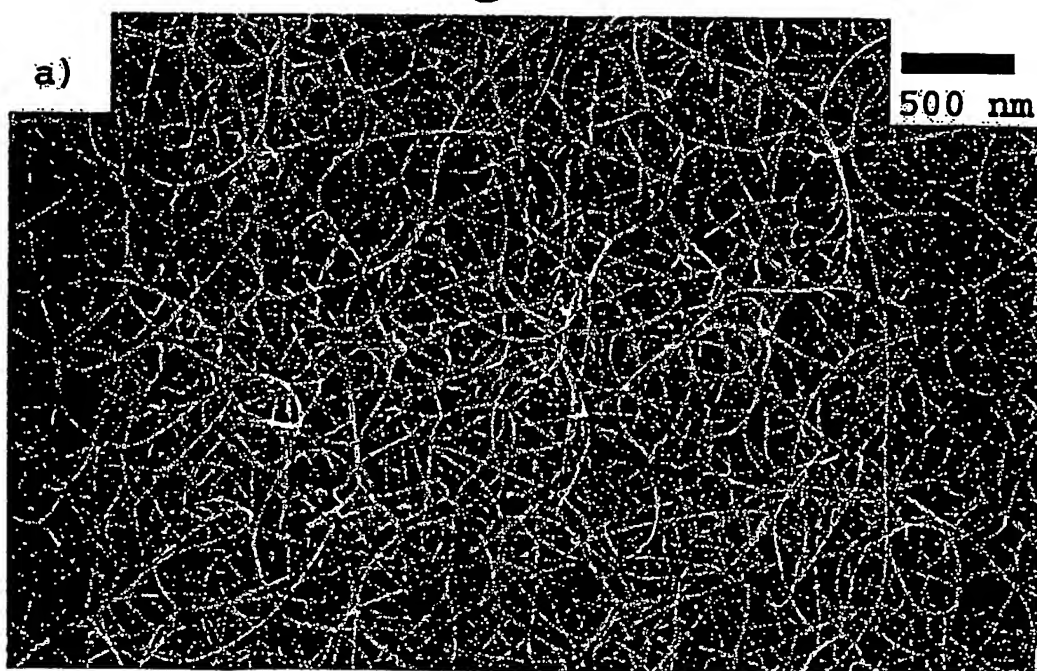


Figure 1M

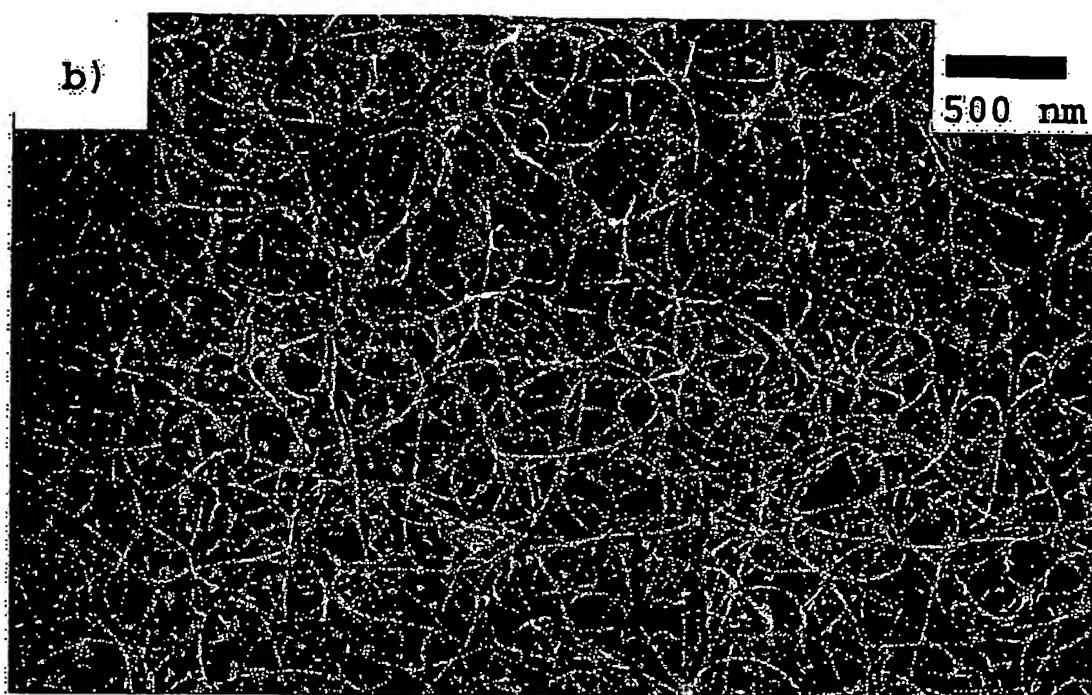


Figure 1N

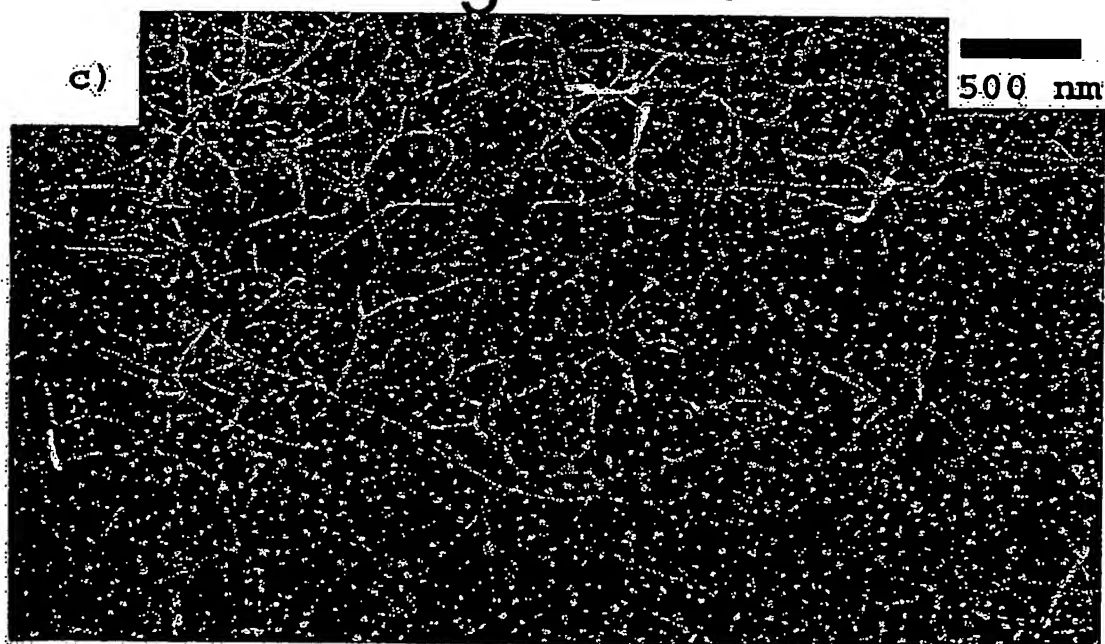


Figure 1O

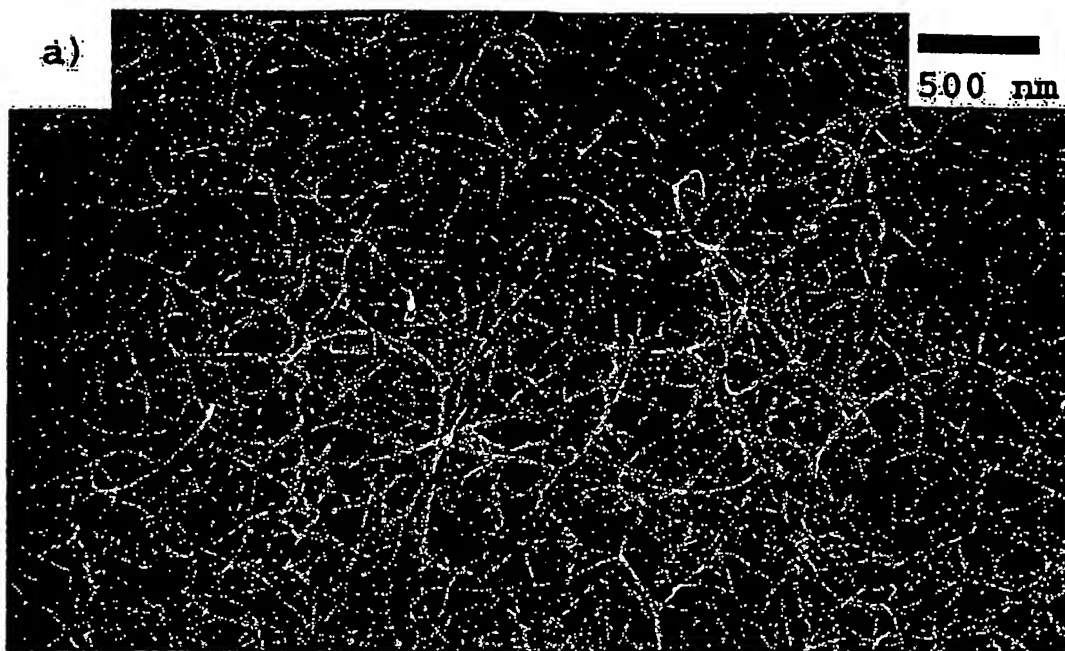


Figure 1P

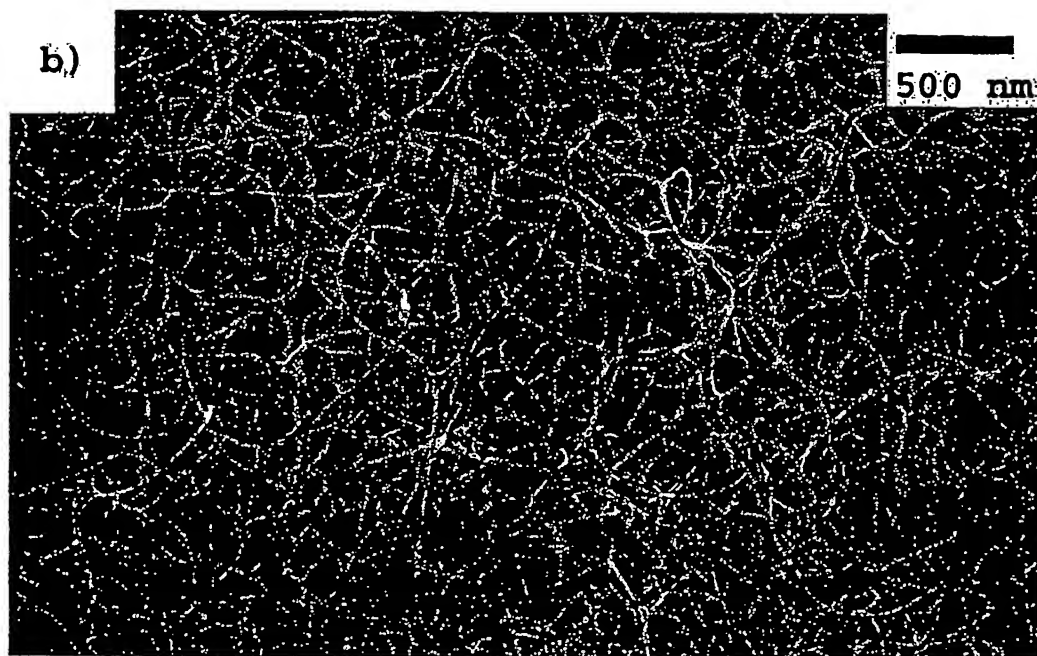


Figure 1Q

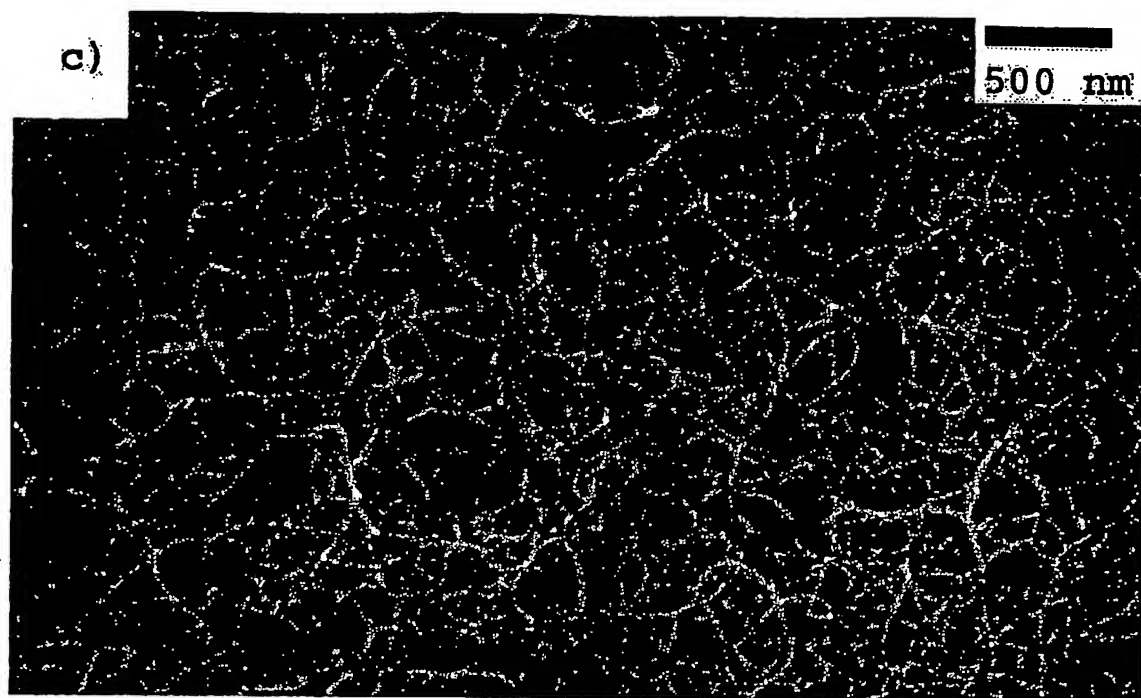


Figure 1R

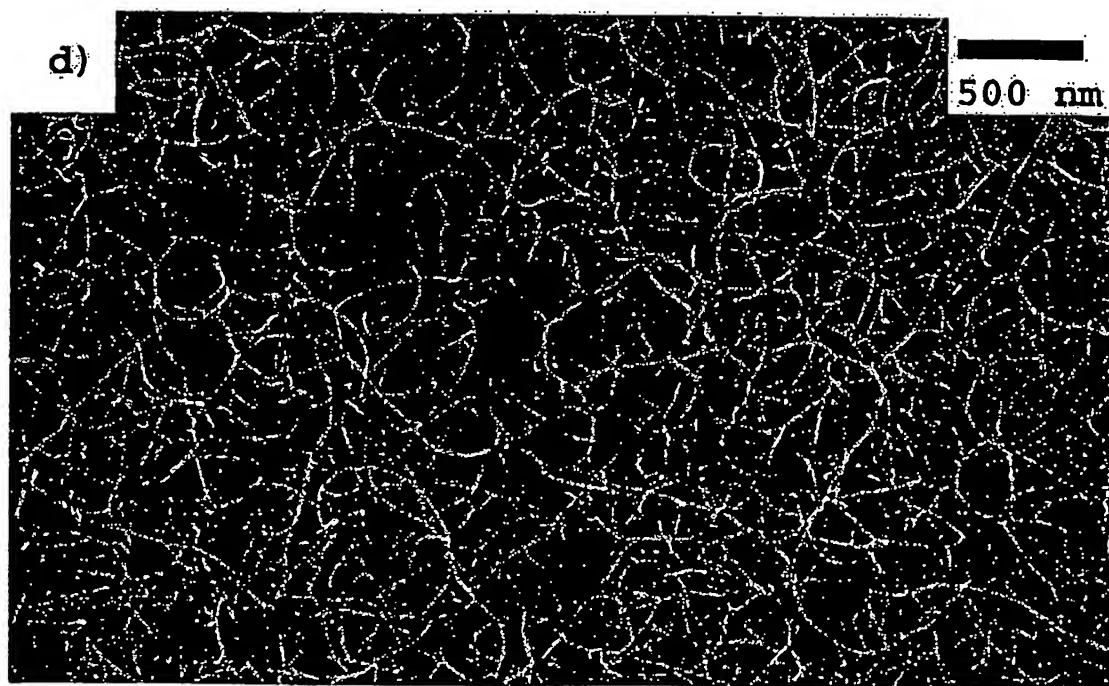


Figure 1S

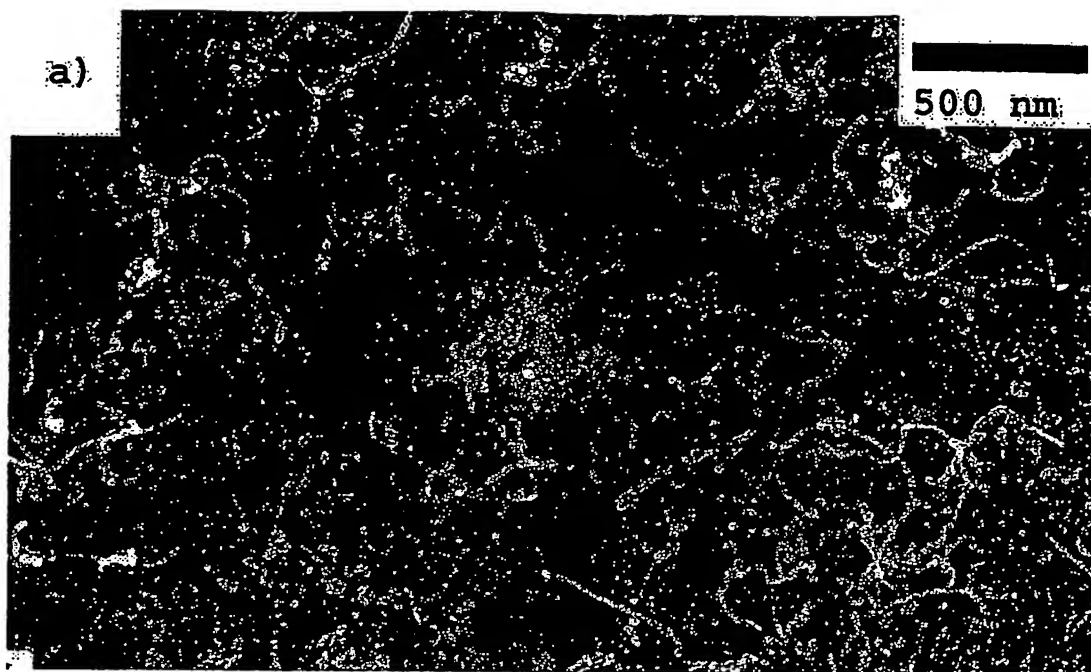


Figure 1T

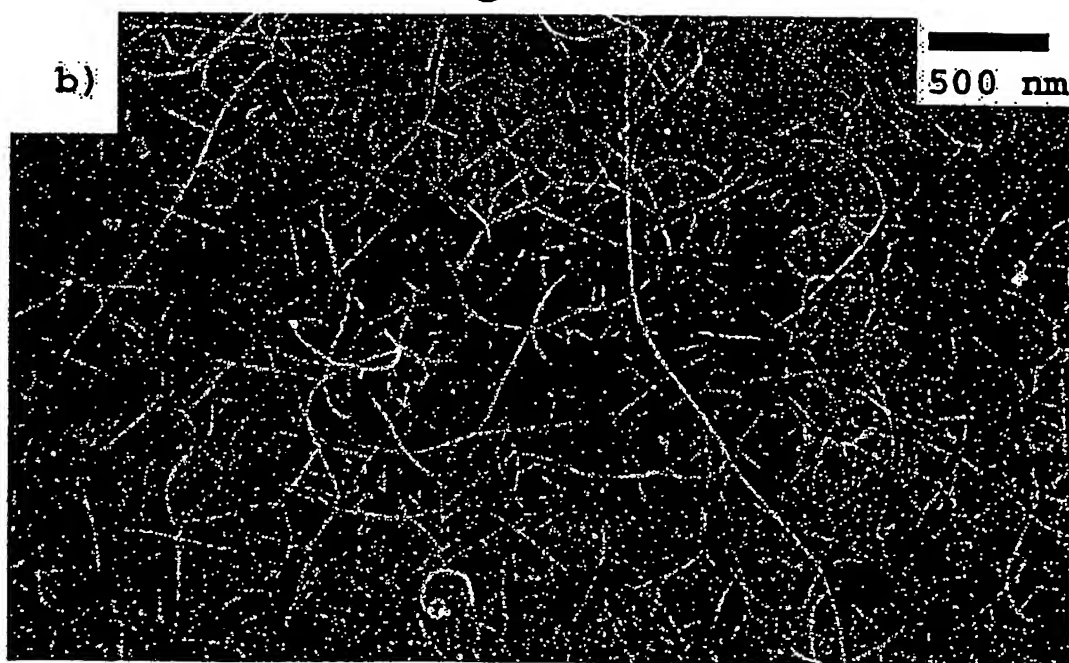


Figure 1U

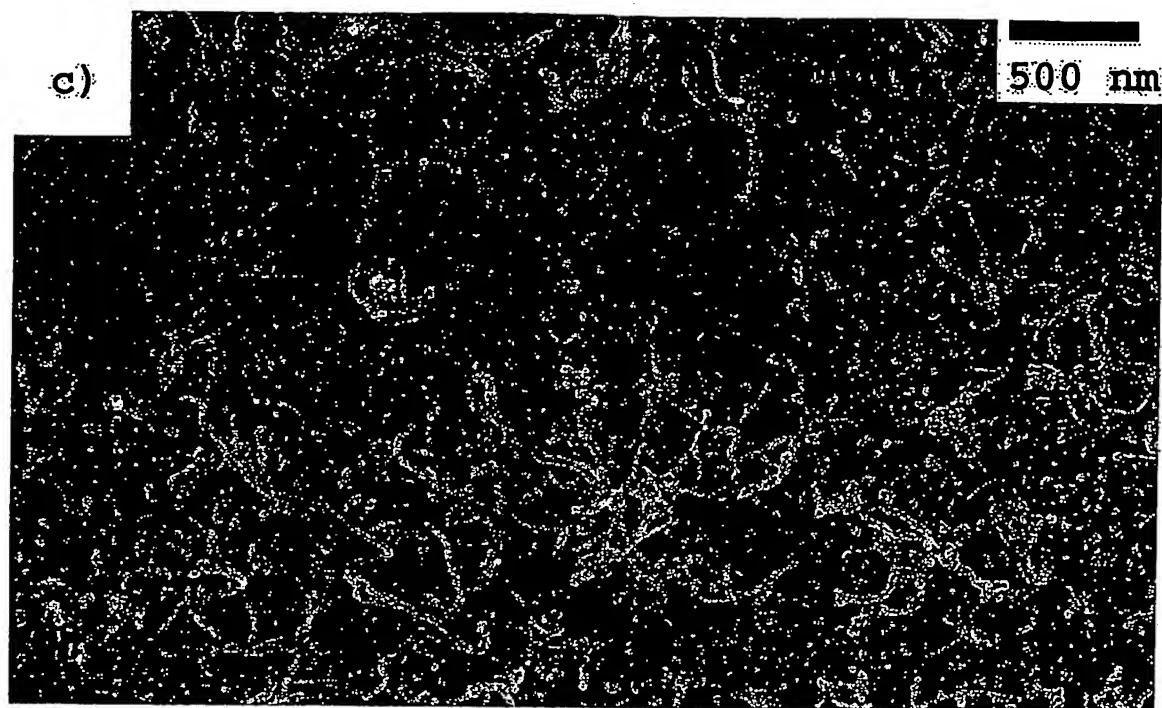


Figure 1V

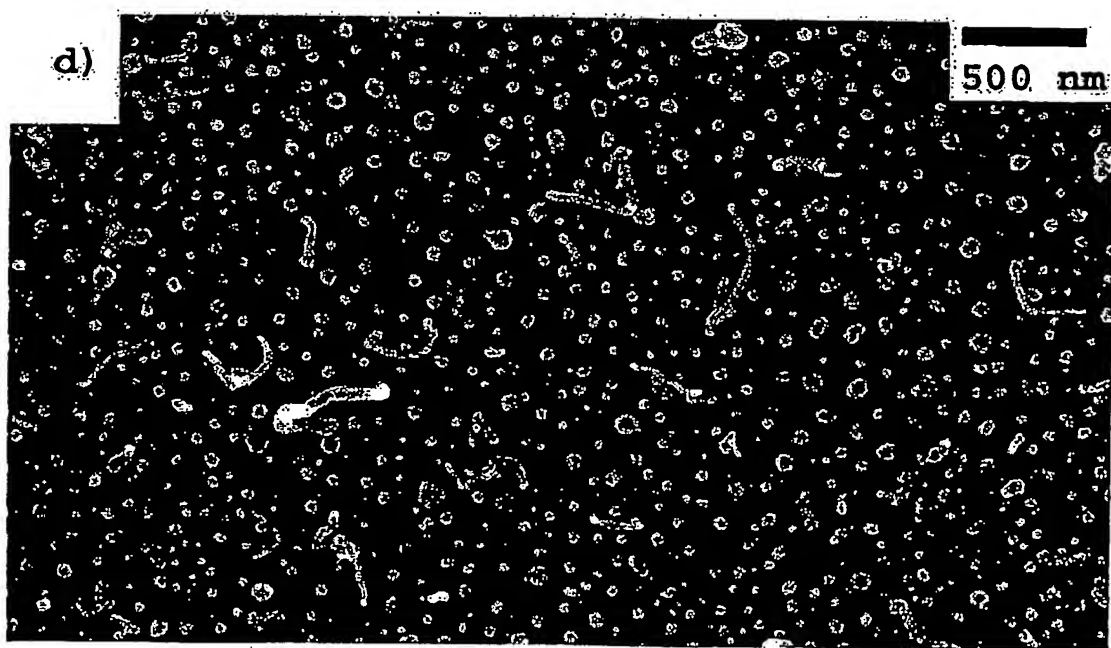


Figure 1W

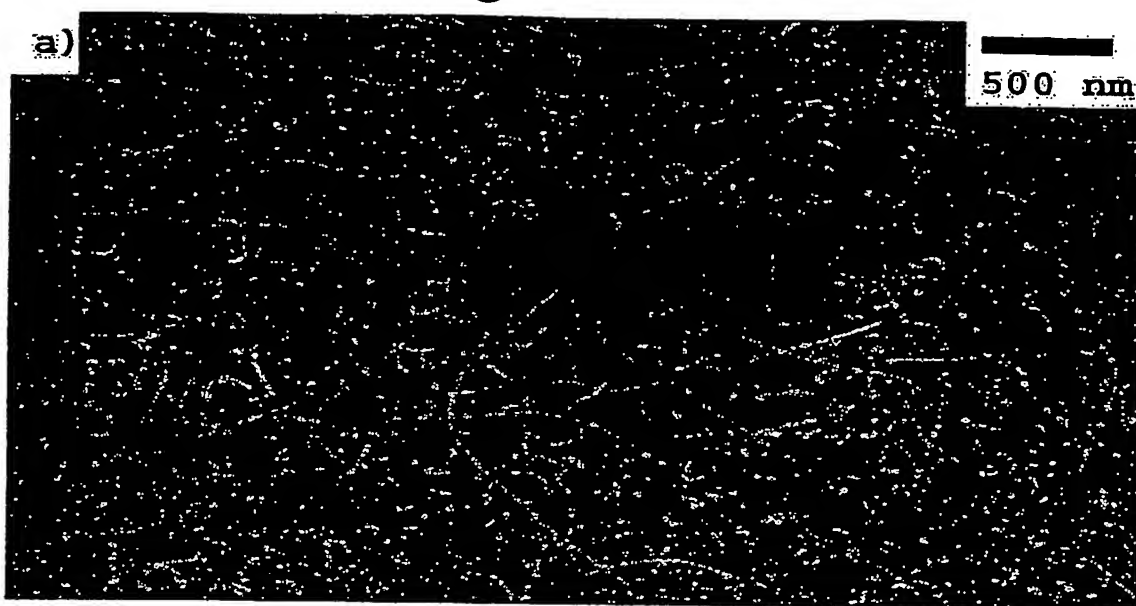


Figure 1X

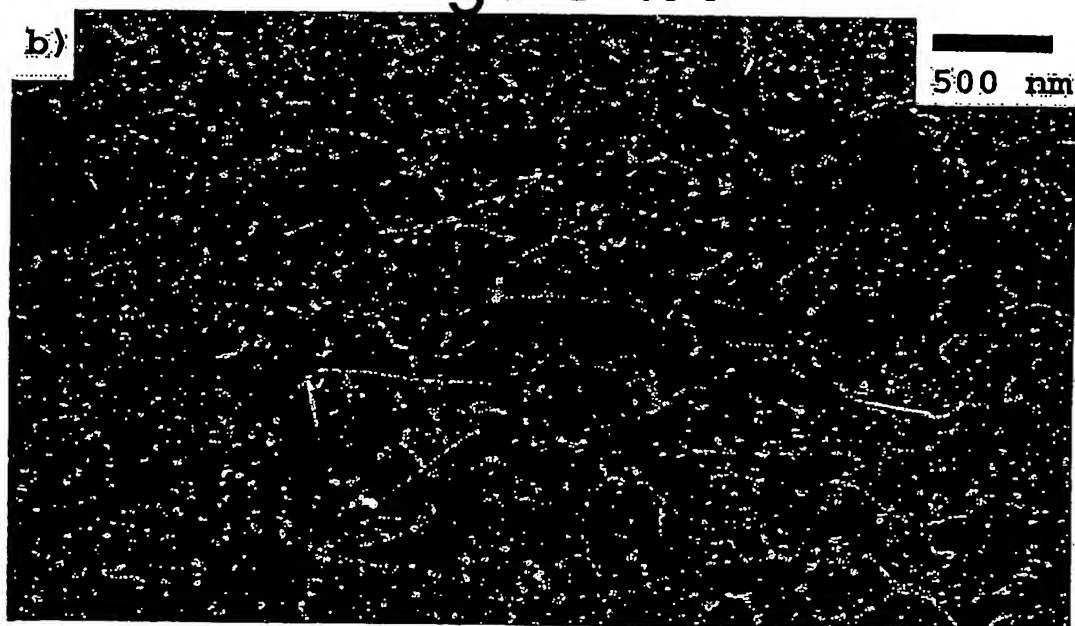


Figure 1Y

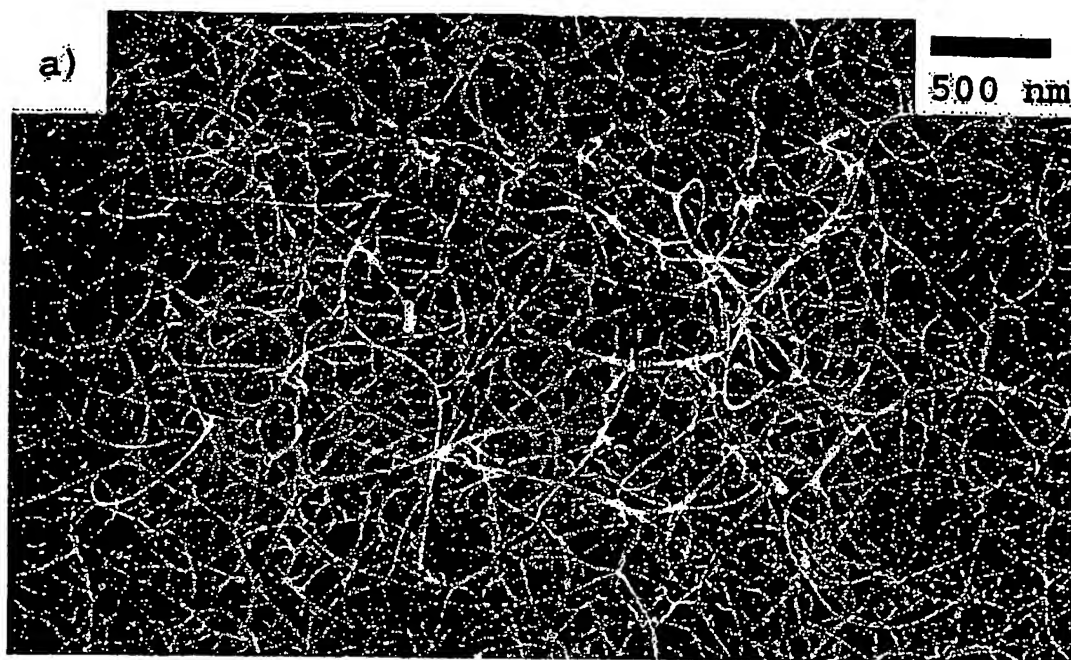


Figure 1Z

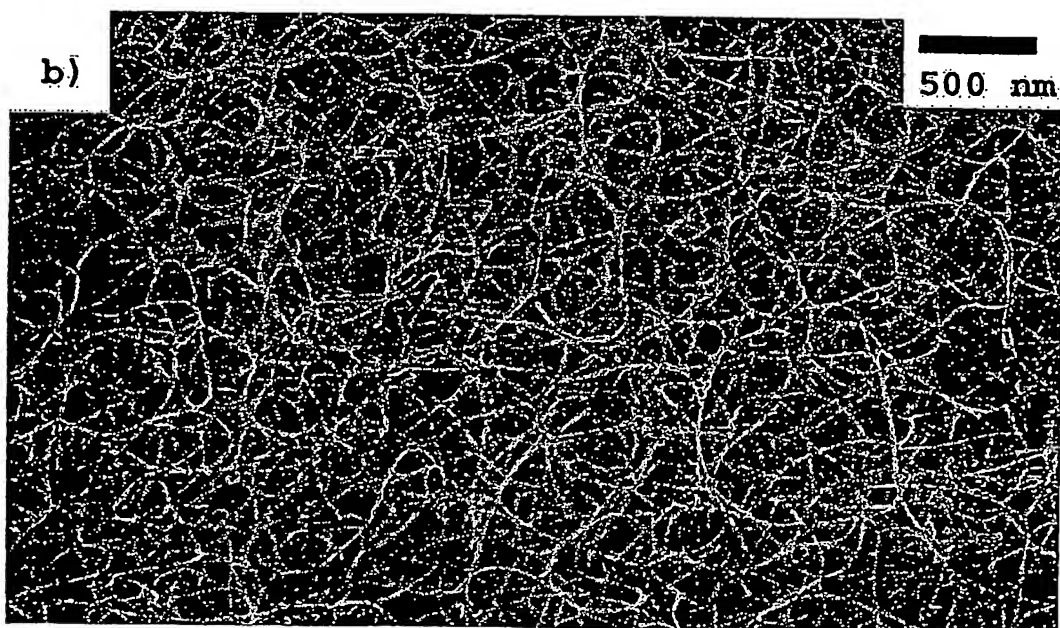


Figure 2

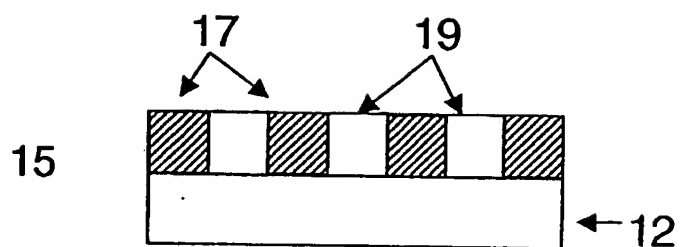


Figure 3A

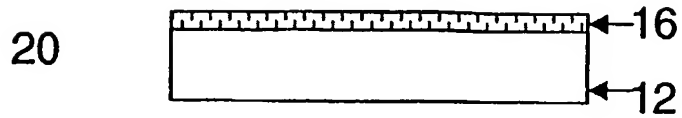


Figure 3B

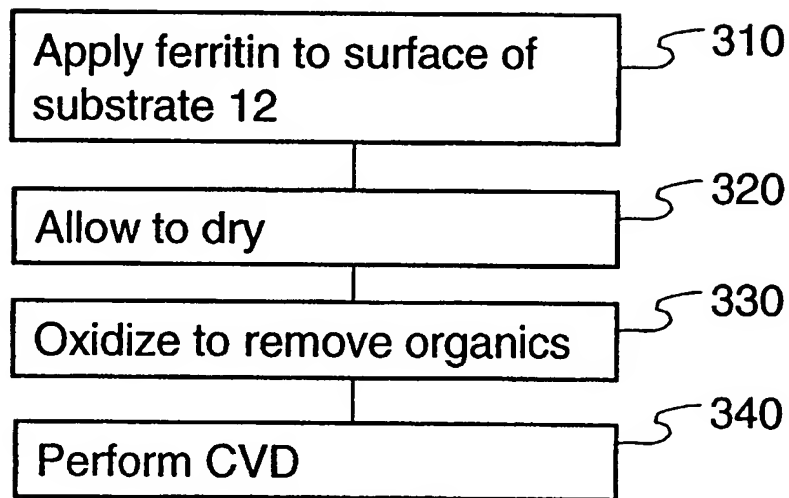


Figure 3C

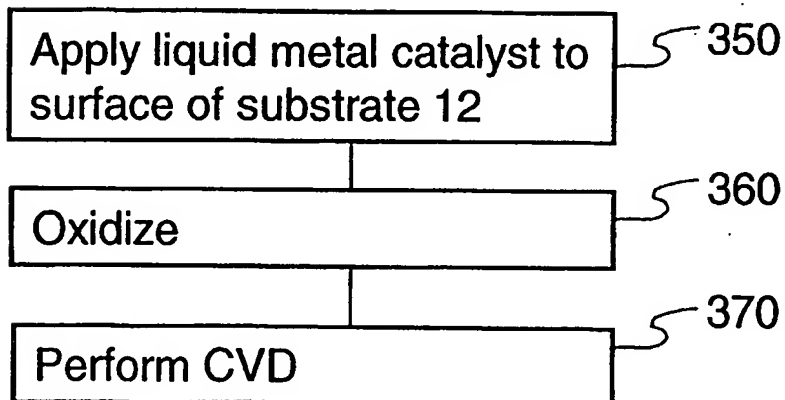


Figure 3D

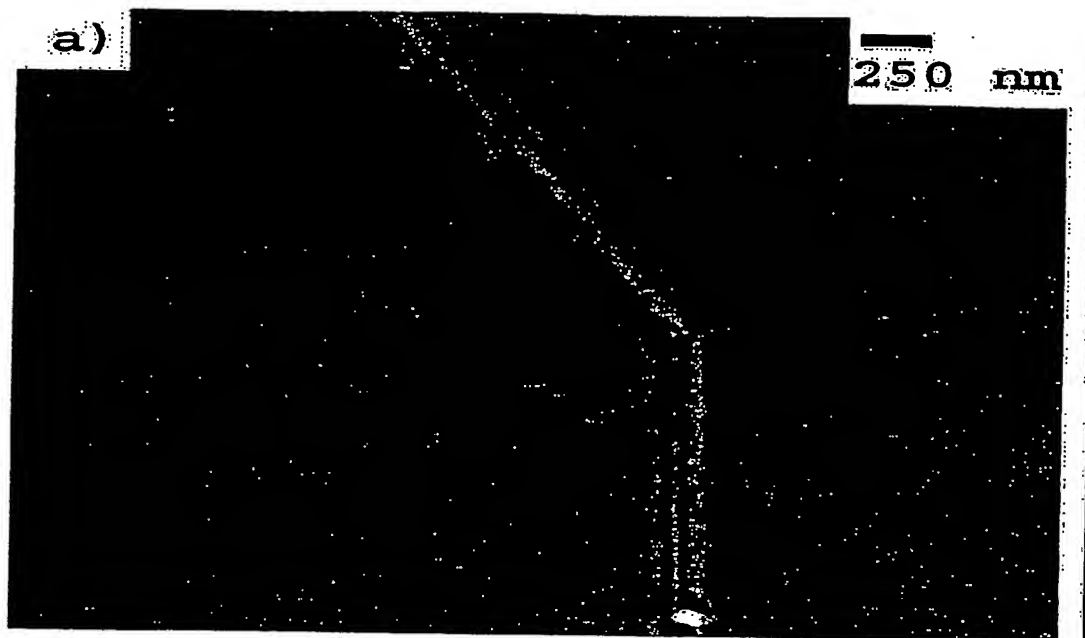


Figure 3E

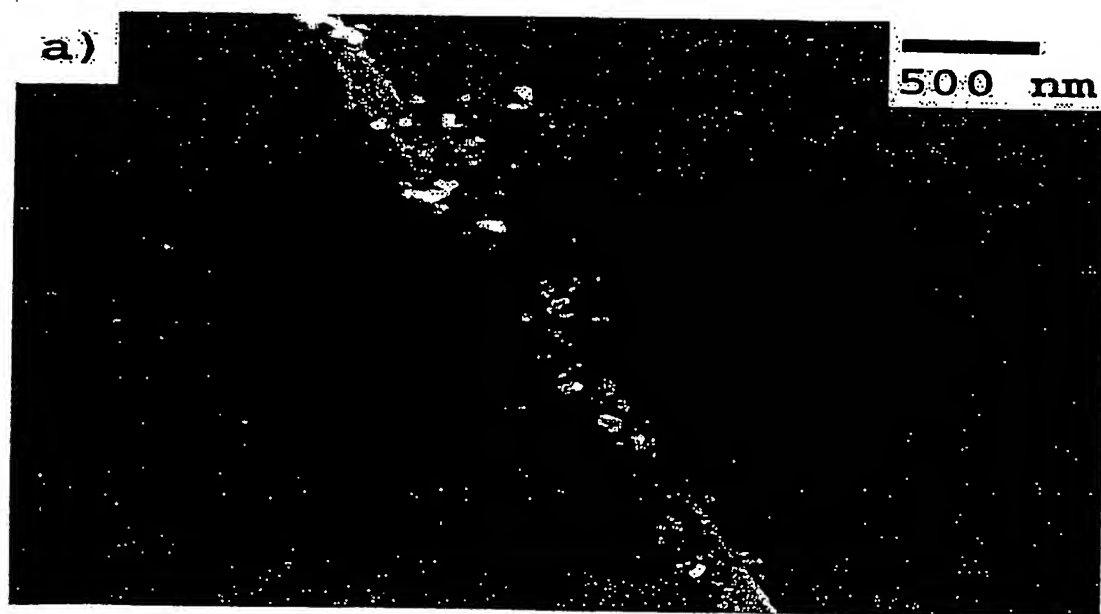


Figure 3F

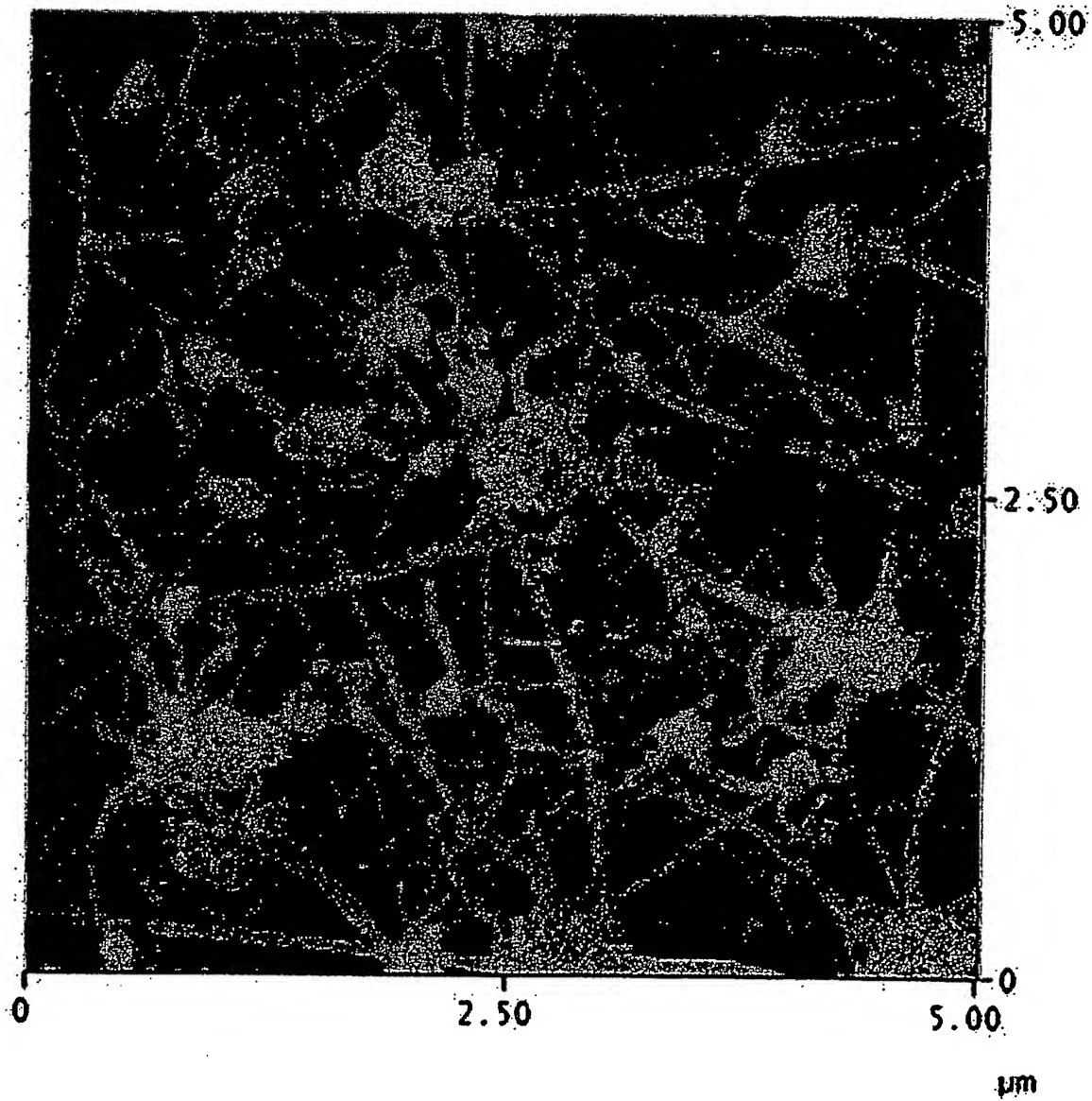


Figure 3G

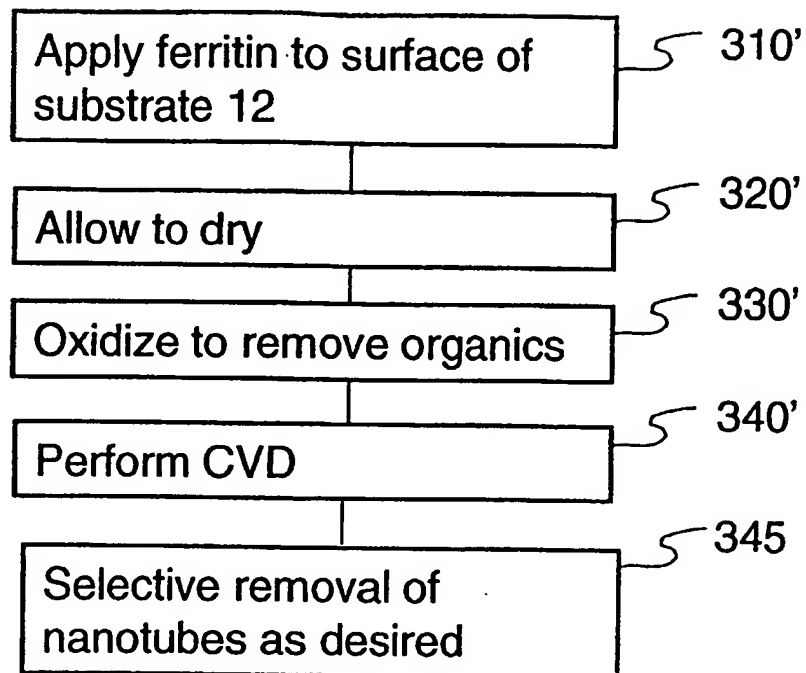


Figure 3H

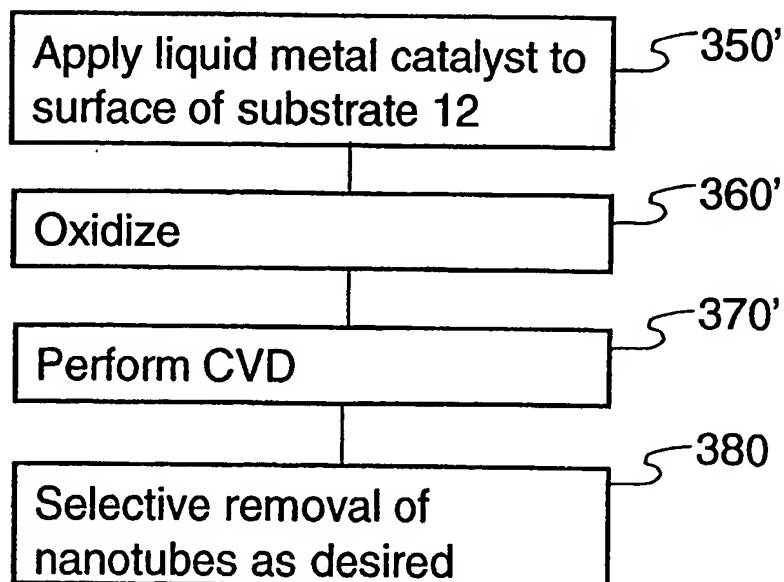


Figure 4A

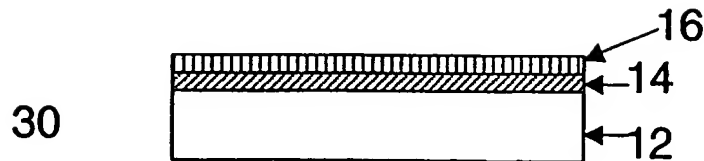


Figure 4B

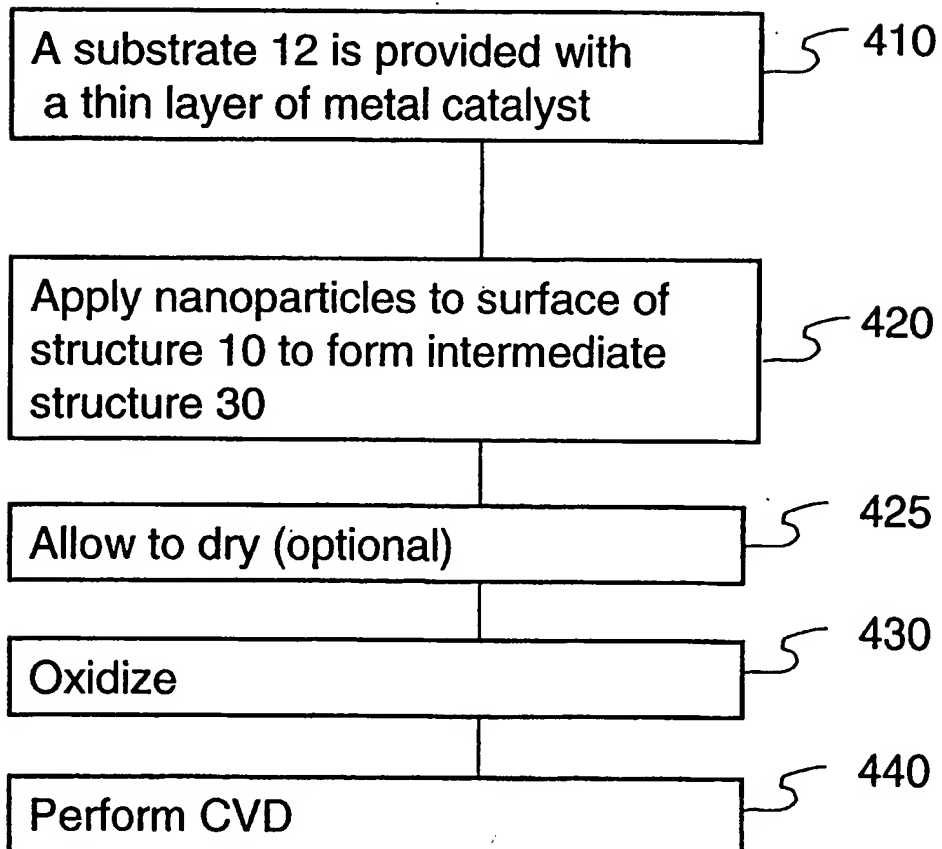


Figure 4C

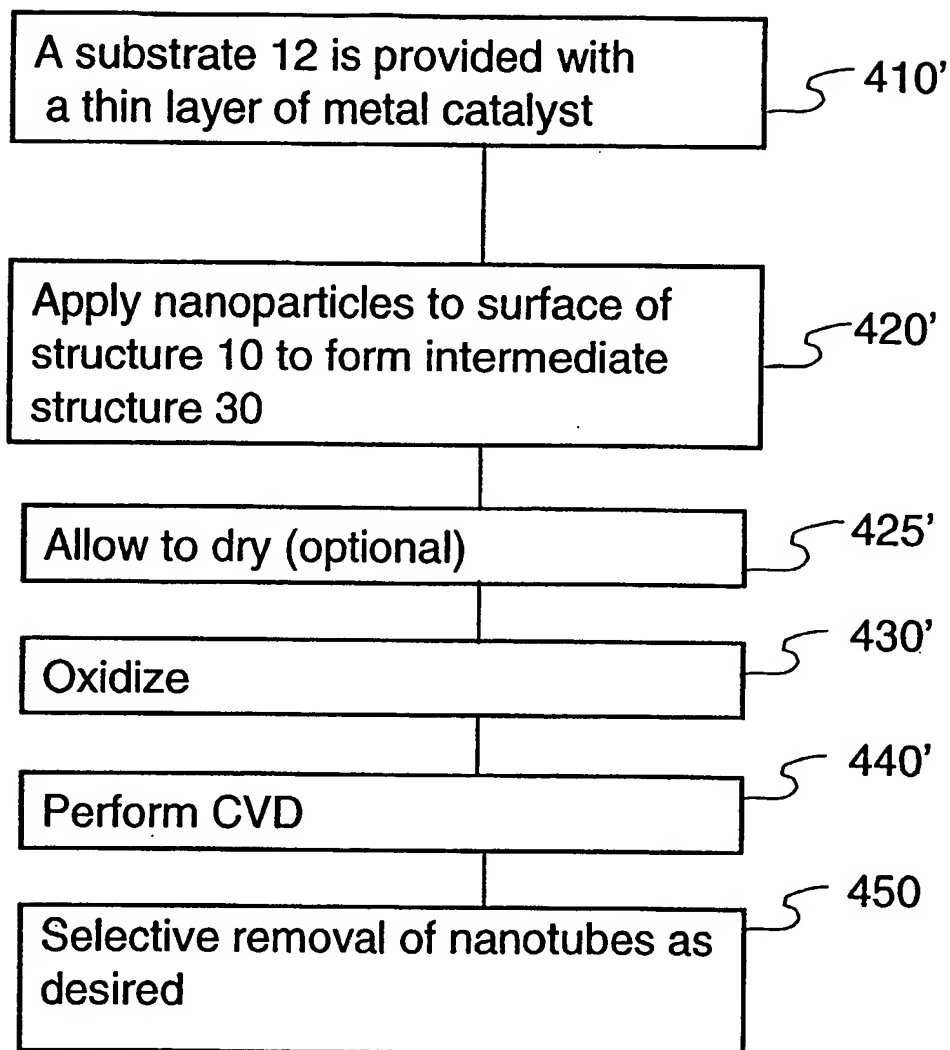


Figure 4D

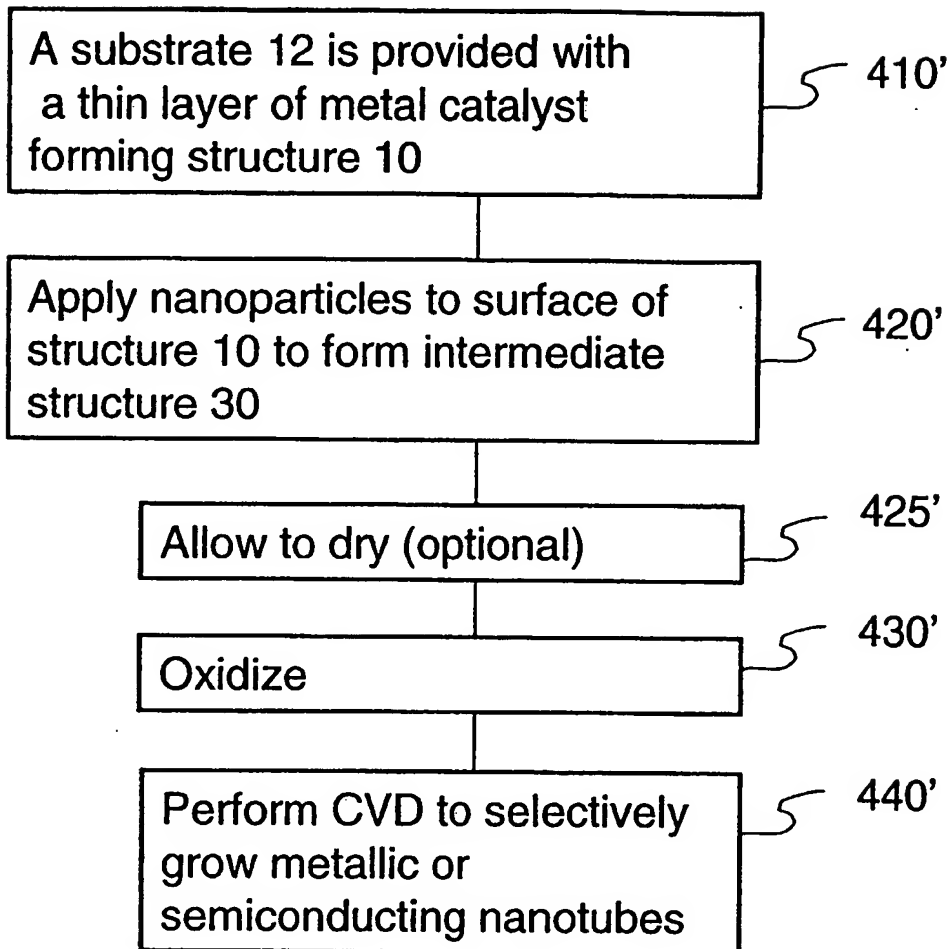


Figure 5A

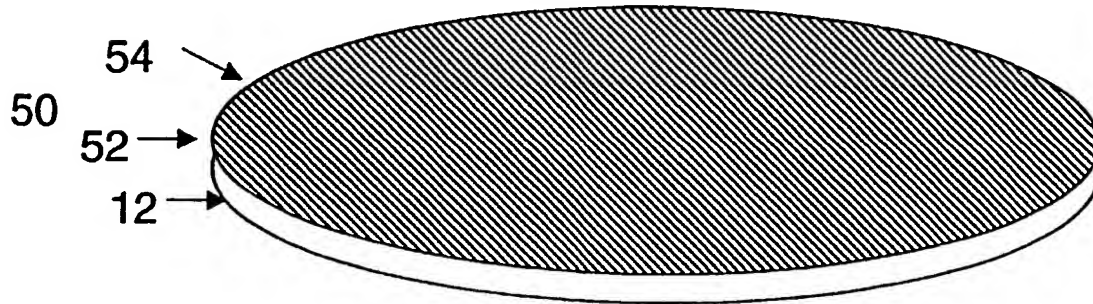


Figure 5B

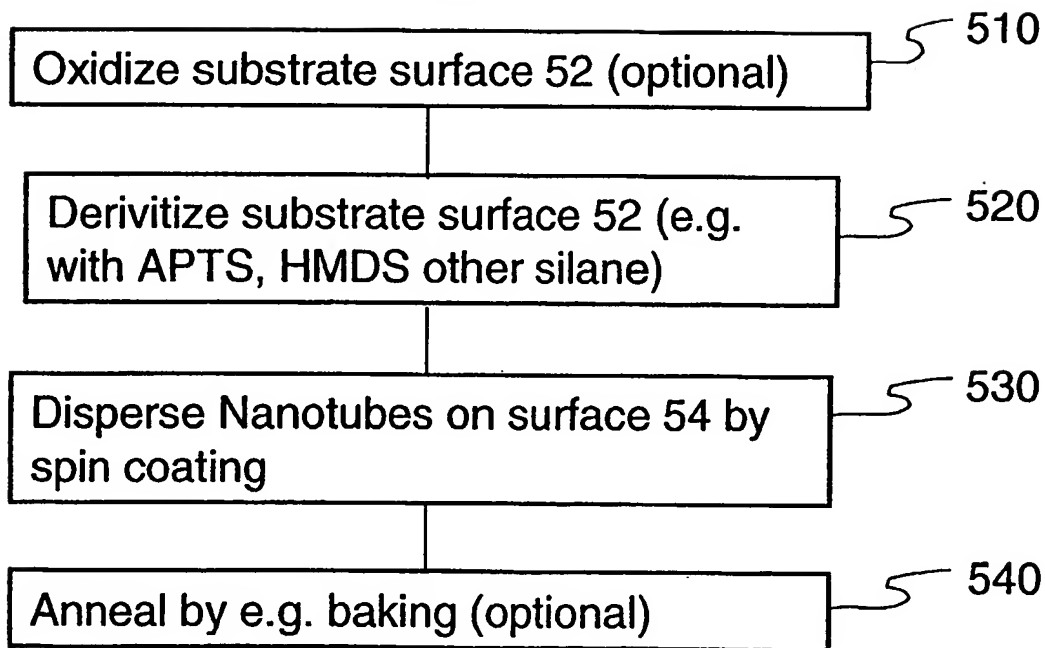


Figure 5C

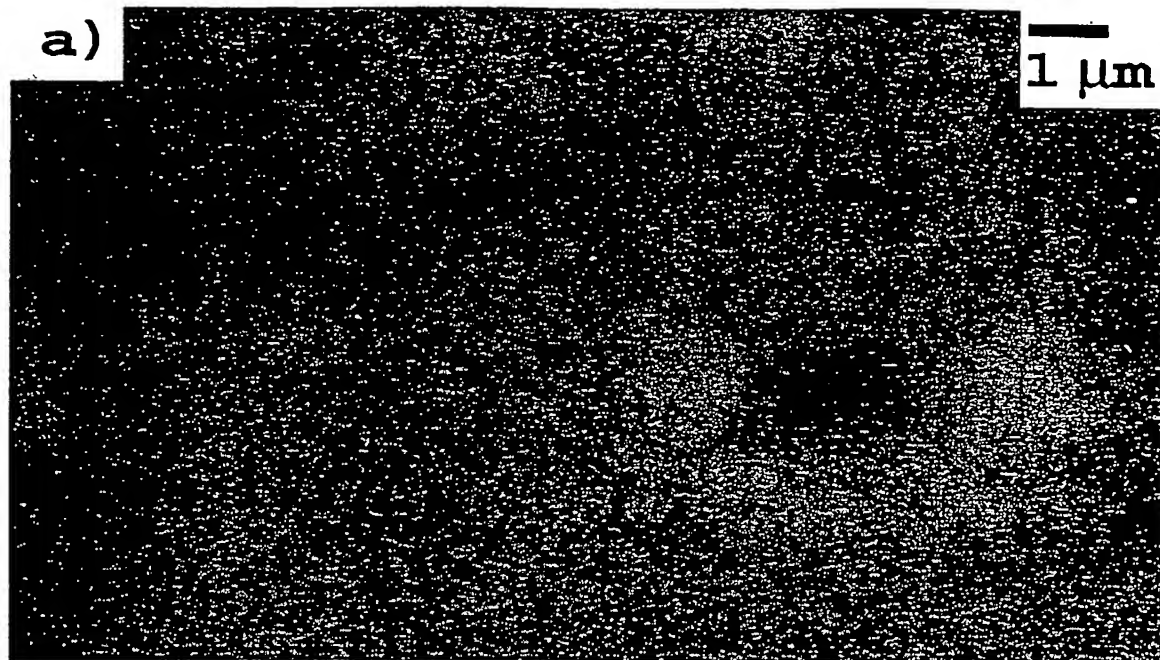


Figure 5D

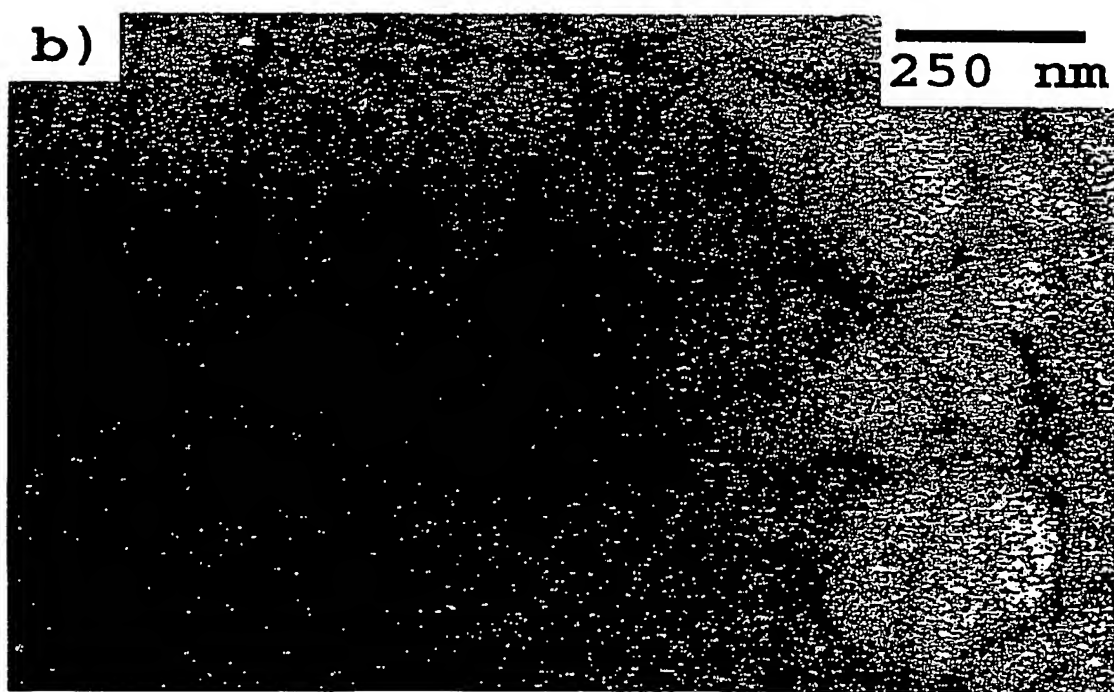


Figure 5E

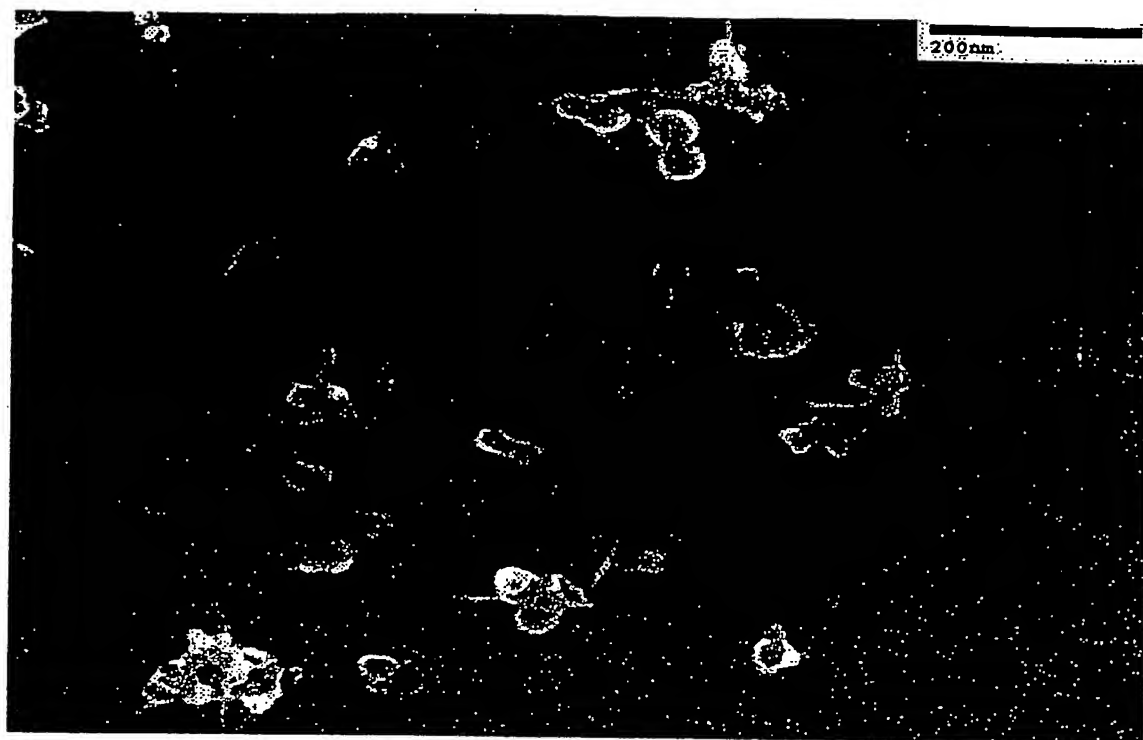


Figure 5G

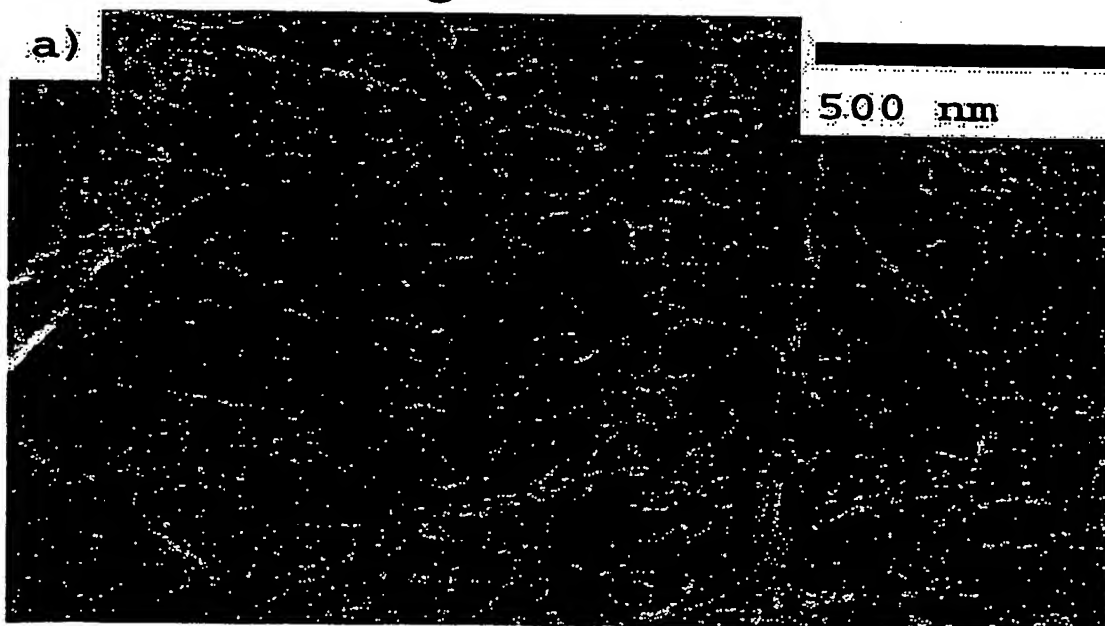


Figure 5F

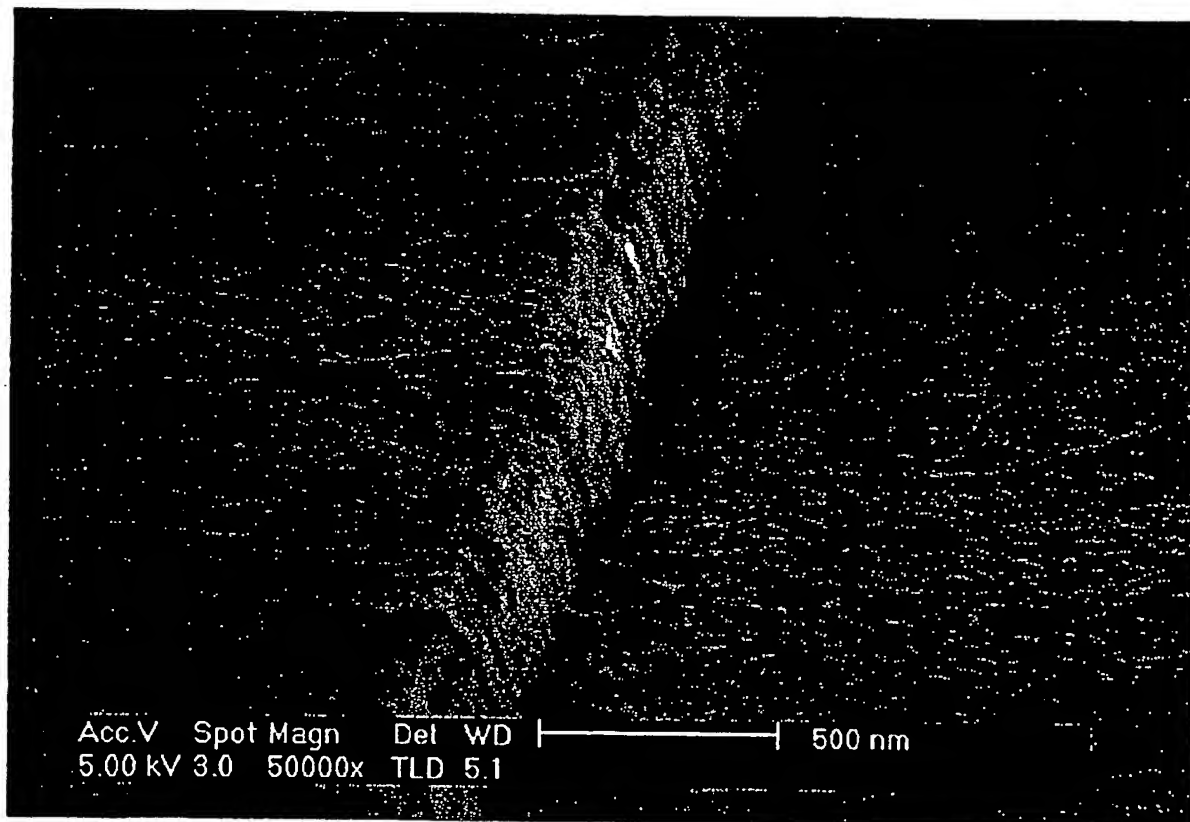


Figure 5H

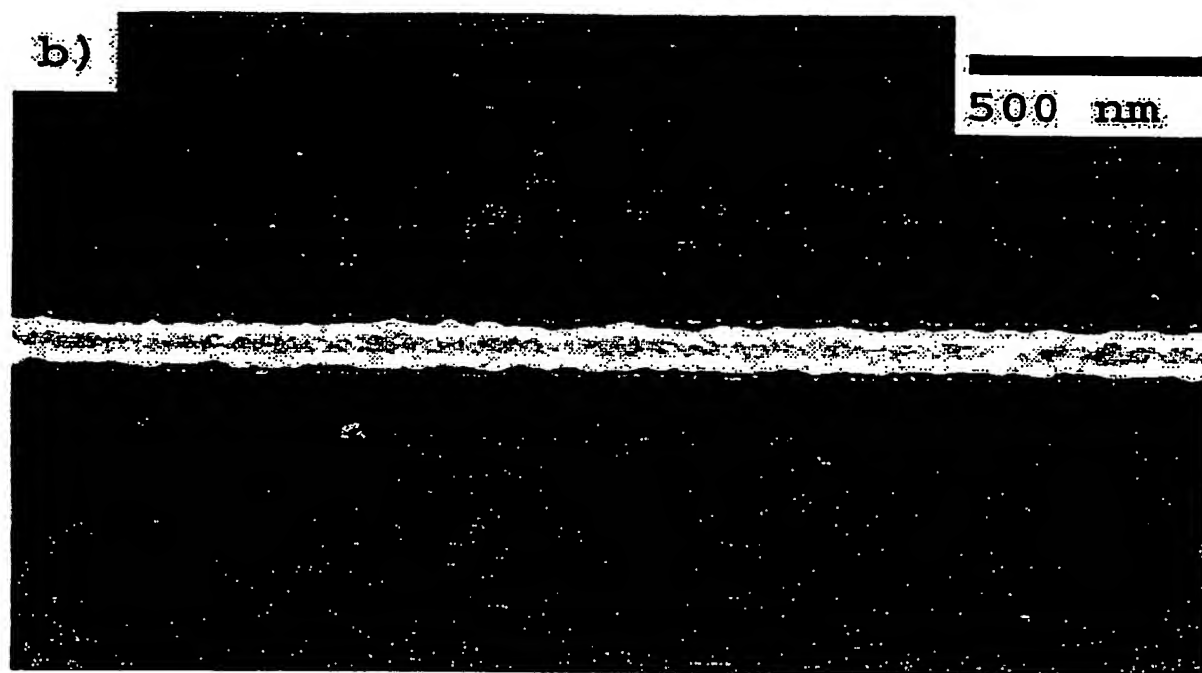


Figure 5I

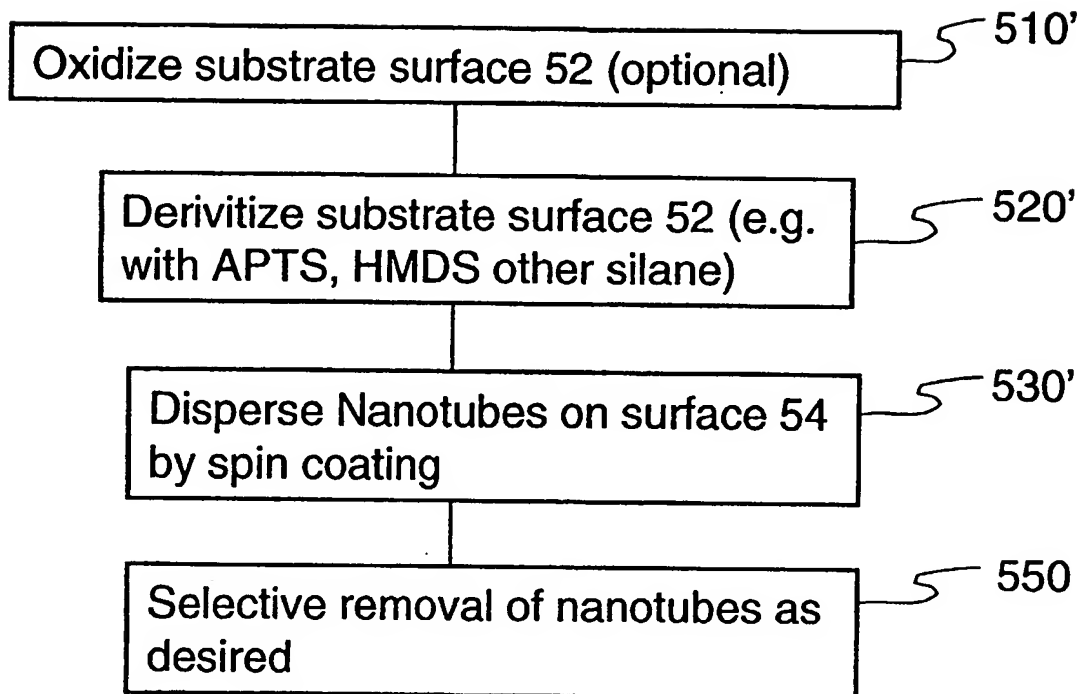


Figure 5J

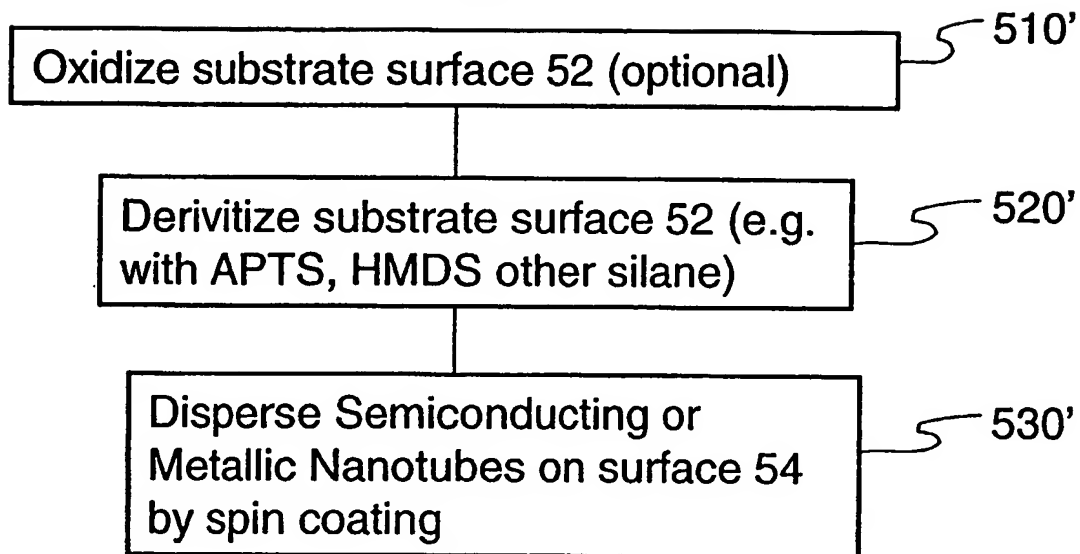


Figure 6

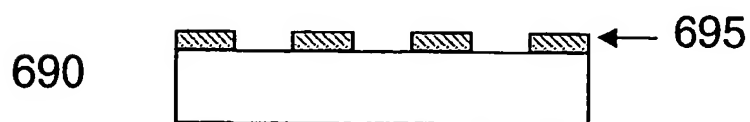
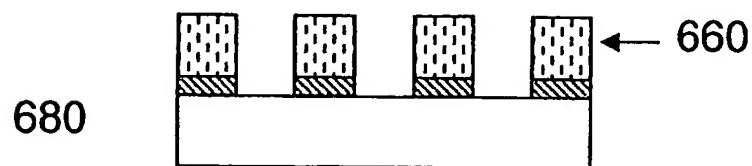
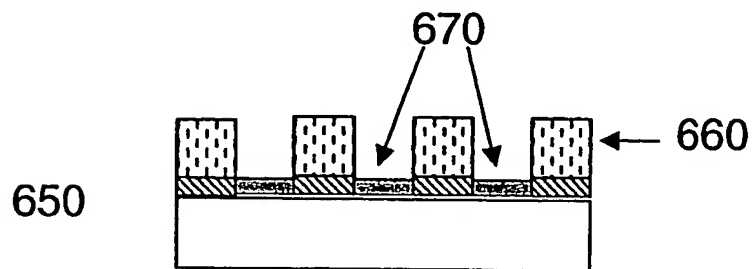
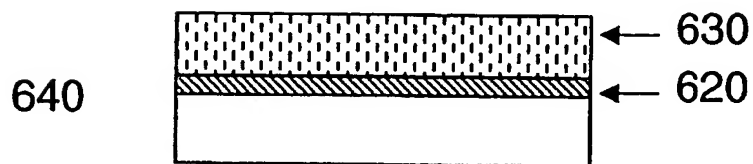
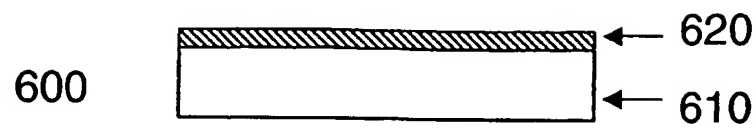


Figure 7

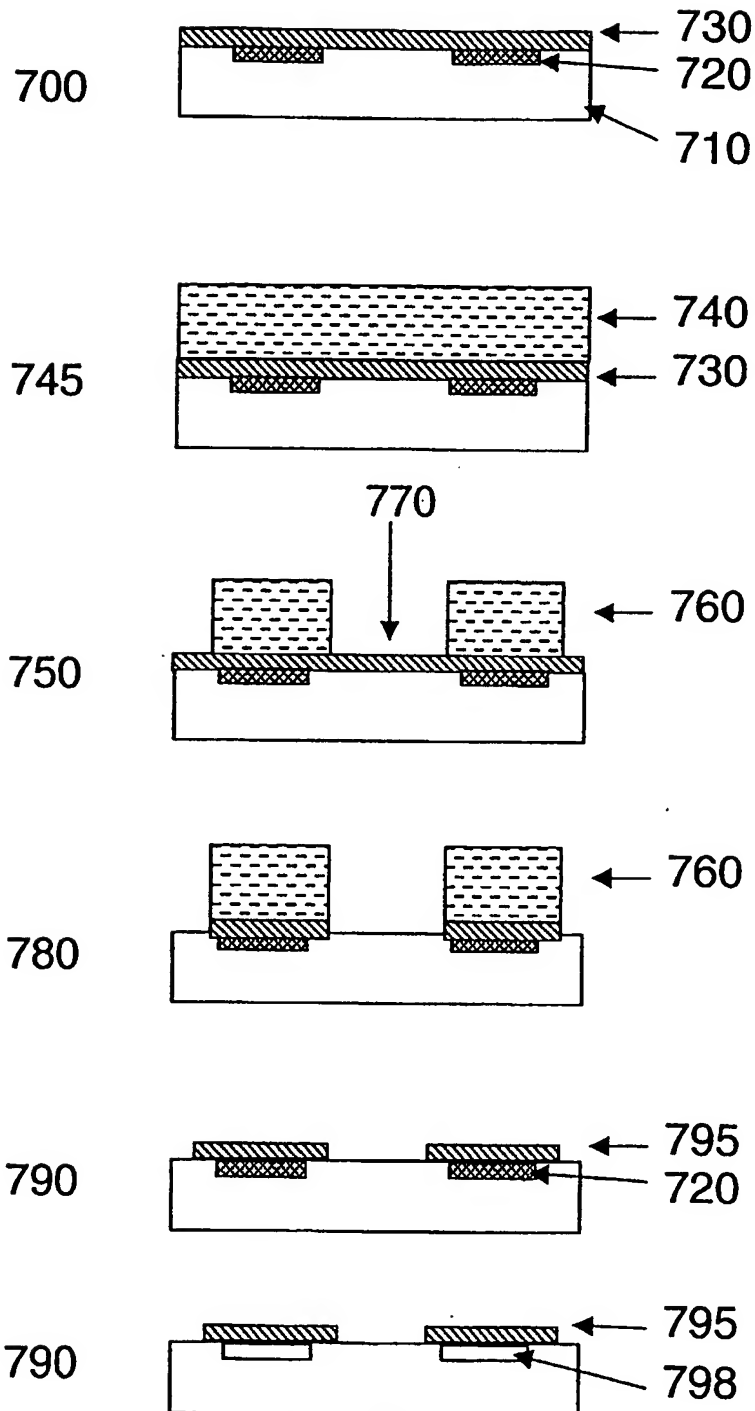


Figure 8A

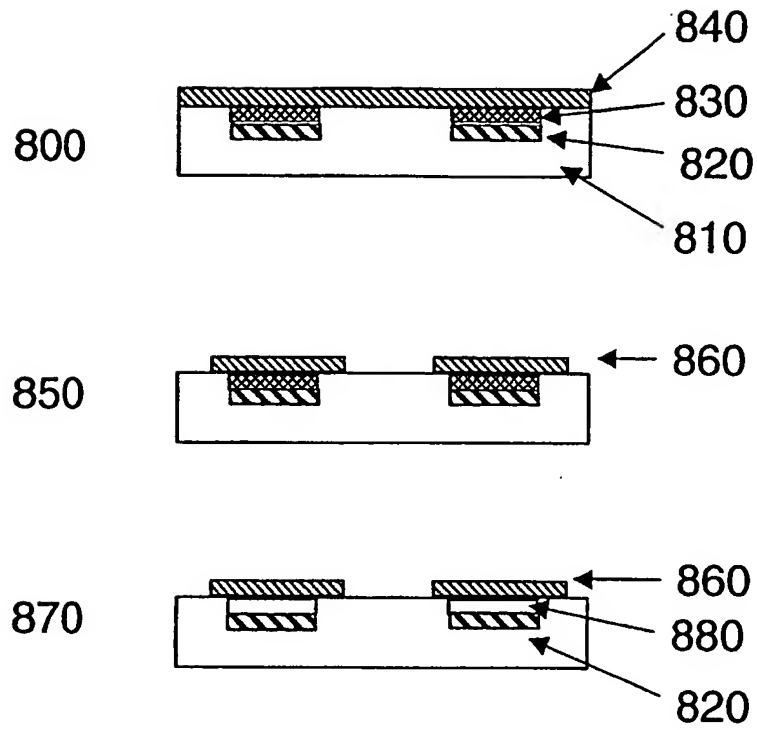


Figure 8B

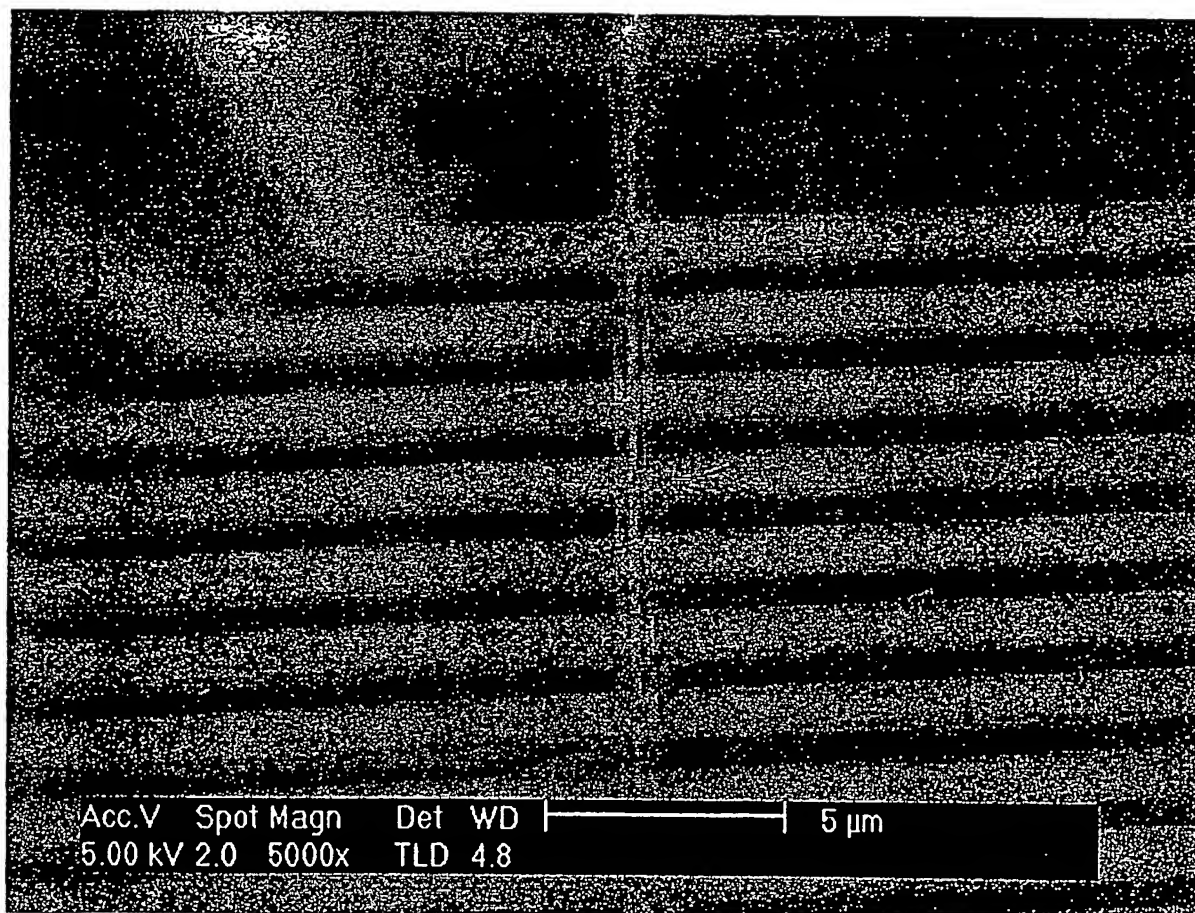


Figure 8C

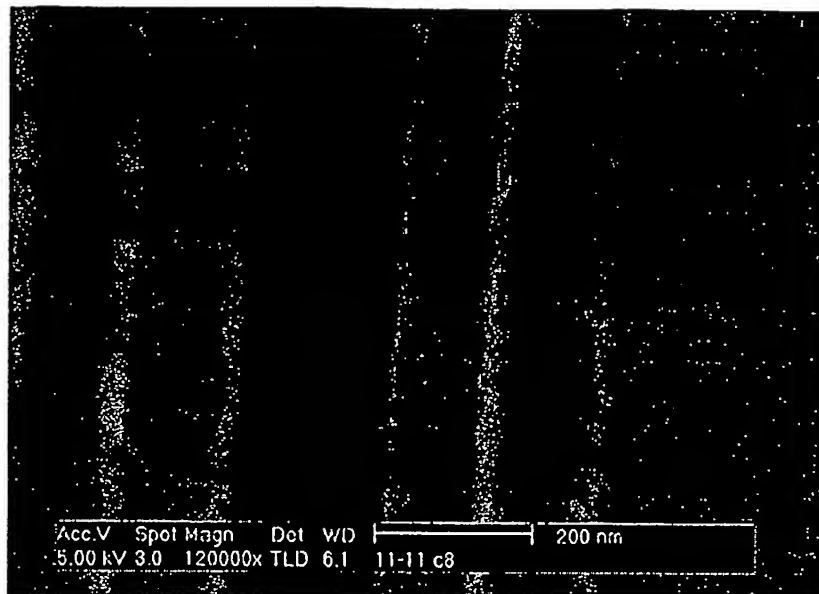
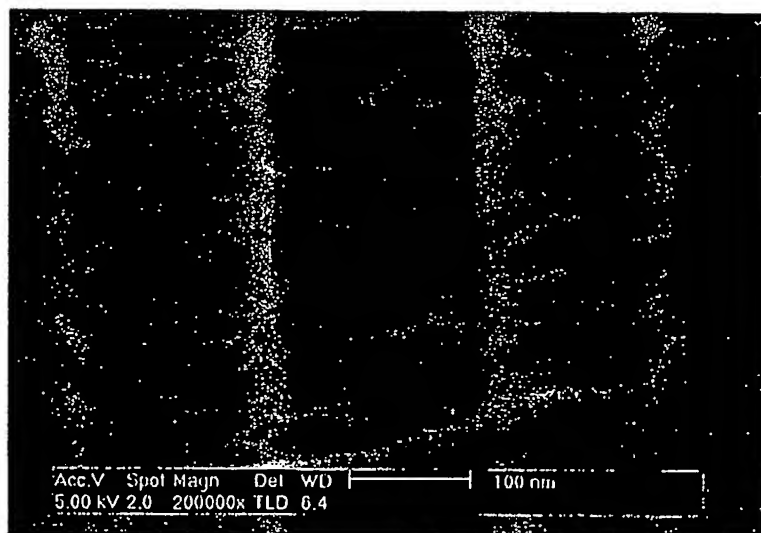


Figure 8D



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/US03/00991
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : D01F 9/12; D01C 5/00; C09C 1/48; B32B 19/00; D02G 3/00

US CL : 428/408, 357, 375, 391; 423/447.1, 447.3, 460, 461

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 428/408, 357, 375, 391; 423/447.1, 447.3, 460, 461

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
None

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Please See Extra Sheet.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,E	US 6,566,983 B2 (SHIN) 20 May 2003, col. 5, lines 56-60.	5-10 and 48-53
A	US 6,187,823 B1 (HADDON et al) 13 February 2001, col. 2, lines 8-49.	2-4, 15, 23-24, 63-66
A,P	US 6,413,487 B1 (RESASCO et al) 02 July 2002, col. 4, lines 27-61.	1-81
A,E	US 6,574,130 B2 (SIGAL et al) 03 June 2003, col. 3, lines 38-67.	1-81
A	US 6,322,713 B1 (CHOI et al) 27 November 2001, col. 4, lines 4-65.	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:		"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E"	earlier document published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search

10 JUNE 2003

Date of mailing of the international search report

10 JUL 2003

 Name and mailing address of the ISA/US
 Commissioner of Patents and Trademarks
 Box PCT
 Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

ABRAHAM BAHTA

Telephone No. (703) 308-4411

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US03/00991

B. FIELDS SEARCHED

Electronic data bases consulted (Name of data base and where practicable terms used):

WEST:

carbon, nanotube, derivitize, oxidizing, silane, 3-aminopropyltriethoxysilane, apts, hexane, spinning, laser-ablated, laser ablation, carbon monooxide, sonication, non-woven fabric, wafer

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039893 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/12, (72) 発明者; および
C08K 3/04, 5/00, C09D 201/00, 7/12 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 齋藤 隆司
(SAITOH, Takashi) [JP/JP]; 〒305-0061 茨城県 つくば
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014027 市 稻荷前 2 0-7-3 0 4 Ibaraki (JP).
- (22) 国際出願日: 2003年10月31日 (31.10.2003) (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
104-8453 東京都中央区 八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(25) 国際出願の言語: 日本語 (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (30) 優先権データ:
特願2002-319551 2002年11月1日 (01.11.2002) JP
特願2002-319552 2002年11月1日 (01.11.2002) JP
特願2003-311926 2003年9月3日 (03.09.2003) JP
特願2003-311927 2003年9月3日 (03.09.2003) JP
特願 2003-367533
2003年10月28日 (28.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区 港南一丁目 6 番 4 1 号
Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING CARBON NANOTUBES, COMPOSITE HAVING COATING THEREOF AND
PROCESS FOR PRODUCING THEM

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ含有組成物、これからなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法

(57) Abstract: A composition containing carbon nanotubes, which can render carbon nanotubes dispersible or soluble in a solvent without detriment to the properties of carbon nanotubes per se and can be stored for a prolonged period of time without separation or aggregation of carbon nanotubes, and which excels in conductivity, film forming capability and moldability and can be applied to substrates or coat the same in a simple manner, the resultant coating film being excellent in water resistance, weather resistance and hardness; a composite having a coating film prepared therefrom; and a process for producing them. In particular, a carbon nanotube composition comprising conductive polymer (a) or heterocyclic compound trimer (i), solvent (b) and carbon nanotubes (c), optionally together with polymeric compound (d), basic compound (e), surfactant (f), silane coupling agent (g) and colloidal silica (h); a composite having a coating film prepared from the carbon nanotube composition; and a process for producing them.

(57) 要約: 本発明の目的は、カーボンナノチューブ自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブを溶媒に分散化あるいは可溶化することができ、長期保存においてもカーボンナノチューブが分離、凝集せず、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で基材へ塗布、被覆可能で、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れているカーボンナノチューブ含有組成物、これからなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法を提供することにある。この目的を達成するために、本発明は、導電性ポリマー(a)または複素環式化合物三量体(i)、溶媒(b)、カーボンナノチューブ(c)を含有し、さらに必要に応じて高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)、シランカップリング剤(g)、コロイダルシリカ(h)を含むカーボンナノチューブ含有組成物、該組成物からなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法を提供する。

WO 2004/039893 A1

明細書

カーボンナノチューブ含有組成物、これからなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法

技術分野

本発明は、カーボンナノチューブ含有組成物、これからなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

カーボンナノチューブが1991年に飯島等によってはじめて発見されて以来（S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)）、その物性評価、機能解明が行われており、その応用に関する研究開発も盛んに実施されている。しかしながら、カーボンナノチューブは、絡まった状態で製造されるため、取り扱いが非常に煩雑になるという問題がある。樹脂や溶液に混合した場合は、カーボンナノチューブはさらに凝集し、カーボンナノチューブ本来の特性が発揮できないという問題もある。

この為、カーボンナノチューブを物理的に処理したり、化学的に修飾したりして、溶媒や樹脂に均一に分散又は溶解する試みがなされている。

例えば、単層カーボンナノチューブを強酸中で超音波処理することにより単層カーボンナノチューブを短く切断して分散する方法が提案されている（R. E. Smalley等, Science, 280, 1253 (1998)）。しかしながら、強酸中で処理を実施するため、操作が煩雑となり、工業的には適した方法ではなく、その分散化の効果も十分とはいえない。

そこで、上記提案のように切断された単層カーボンナノチューブは、その両末端が開いており、カルボン酸基等の含酸素官能基で終端されていることに着目し、カルボン酸基を酸塩化物にした後、アミン化合物と反応させ長鎖アルキル基を導入し、溶媒に可溶化することが提案されている（J. Chen等, Science, 282, 95 (1998)）。しかしながら、本方法では単層カーボンナノチューブに共有結合によって長鎖アルキル基を導入しているため、カーボンナ

ノチューブのグラフェンシート構造の損傷やカーボンナノチューブ自体の特性に影響を与えるなどの問題点が残されている。

他の試みとしては、ピレン分子が強い相互作用によってカーボンナノチューブ表面上に吸着することを利用して、ピレン分子にアンモニウムイオンを含有する置換基を導入し、これを単層カーボンナノチューブとともに水中で超音波処理し、単層カーボンナノチューブに非共有結合的に吸着させることにより水溶性の単層カーボンナノチューブを製造する方法が報告されている（N a k a j i m a 等, C h e m. L e t t., 6 3 8 (2 0 0 2) ）。この方法によれば、非共有結合型の化学修飾のためグラフェンシートの損傷などは抑制されるが、非導電性のピレン化合物が存在するため、カーボンナノチューブの導電性能を低下させるという課題がある。

発明の開示

本発明の目的は、カーボンナノチューブ自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブを水、有機溶剤、含水有機溶媒等の溶媒に分散化あるいは可溶化することが可能であり、長期保存においてもカーボンナノチューブが分離、凝集せず、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で基材へ塗布、被覆可能で、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れているカーボンナノチューブ含有組成物、これからなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法を提供することにある。

本発明者は、これらの課題を解決するため鋭意研究をした結果、導電性ポリマーを共存させることにより、カーボンナノチューブが溶媒に分散化あるいは可溶化することを見出して、本発明に到達した。

すなわち、本発明の第1は、導電性ポリマー（a）、溶媒（b）、およびカーボンナノチューブ（c）を含有することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物である。

上記第1の発明であるカーボンナノチューブ含有組成物にあつては、カーボンナノチューブ（c）を導電性ポリマー（a）とともに溶剤（b）に加えているので、カーボンナノチューブ（c）自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチ

ューブ（c）が溶媒（b）に分散化あるいは可溶化することが可能であり、長期保存においても分離、凝集しない。この理由ははっきりわかっていないが、導電性ポリマー（a）とカーボンナノチューブ（c）とが π 電子による π - π 相互作用によって互いに吸着することにより、カーボンナノチューブ（c）が導電性ポリマー（a）とともに分散化あるいは可溶化しているものと推測される。

また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物にあっては、導電性ポリマー（a）とカーボンナノチューブ（c）とを併用しているので、導電性、成膜性、成形性に優れている。

上記カーボンナノチューブ含有組成物は、さらに高分子化合物（d）、塩基性化合物（e）、界面活性剤（f）、シランカップリング剤（g）及び／またはコロイダルシリカ（h）を含有することで、その性能の向上をはかることができる。

また、導電性ポリマー（a）は、水溶性導電性ポリマーであることが望ましく、さらには、スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーであることが望ましい。

さらに、本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究をした結果、複素環式化合物三量体とカーボンナノチューブを含む組成物がこの目的に適することを見出して、本発明に到達した。

すなわち、本発明の第2は、複素環式化合物三量体（i）、溶媒（b）、カーボンナノチューブ（c）を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物である。上記第1発明のカーボンナノチューブ含有組成物と同様に、高分子化合物（d）、塩基性化合物（e）、界面活性剤（f）シランカップリング剤（g）及び／またはコロイダルシリカ（h）を更に含むことで性能の向上が図れる。

上記本発明の第1及び第2のカーボンナノチューブ含有組成物は、カーボンナノチューブ自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブが水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化することが可能であり、長期保存においても分離、凝集しない。また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物によれば、該組成物を基材に塗工することで、導電性ポリマーまたはスルホン酸基やカルボキシル基を有する複素環式化合物三量体自体及びカーボンナノチューブ自

体の特性を発揮させて、湿度依存性がなく導電性、成膜性に優れた塗膜を得ることができる。しかも、その塗膜は、耐水性、耐候性及び硬度に優れている。

本発明の第3は、導電性ポリマー（a）または複素環式化合物三量体（i）、溶媒（b）、およびカーボンナノチューブ（c）を混合し、超音波を照射することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法である。この超音波の処理によって効率よくカーボンナノチューブが溶媒に分散化あるいは可溶化することができる。

本発明の第4は、基材の少なくとも一つの面上に、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物からなる塗膜を有することを特徴とする複合体である。

また、本発明の第5は、基材の少なくとも一つの面上に、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物を塗工し、常温で放置あるいは加熱処理を行って塗膜を形成することを特徴とする複合体の製造方法である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

<導電性ポリマー（a）>

導電性ポリマー（a）は、フェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン、カルバゾリレン等を繰り返し単位として含む π 共役系高分子である。

中でも、溶媒への溶解性の点で、いわゆる水溶性導電性ポリマーが本発明では好ましく用いられる。ここで、水溶性導電性ポリマーとは、 π 共役系高分子の骨格または該高分子中の窒素原子上に、酸性基、あるいは酸性基で置換されたアルキル基またはエーテル結合を含むアルキル基を有している導電性ポリマーである。

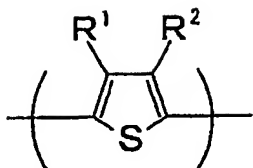
また、本発明においては、水溶性導電性ポリマーの中でも、溶媒への溶解性、導電性、成膜性の点で、スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが好適に用いられる。

スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーとしては、例えば、特開昭61-197633号公報、特開昭63-399

16号公報、特開平01-301714号公報、特開平05-504153号公報、特開平05-503953号公報、特開平04-32848号公報、特開平04-328181号公報、特開平06-145386号公報、特開平06-56987号公報、特開平05-226238号公報、特開平05-178989号公報、特開平06-293828号公報、特開平07-118524号公報、特開平06-32845号公報、特開平06-87949号公報、特開平06-256516号公報、特開平07-41756号公報、特開平07-48436号公報、特開平04-268331号公報、特開平09-59376号公報、特開2000-172384号公報、特開平06-49183号公報、特開平10-60108号公報に示された水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

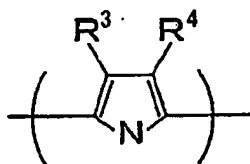
スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーとしては、具体的には、無置換及び置換されたフェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン及びカルバゾリレンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を繰り返し単位として含む共役系高分子の骨格または該高分子中の窒素原子上に、スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方、あるいはスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方で置換されたアルキル基またはエーテル結合を含むアルキル基を有している水溶性導電性ポリマーが挙げられる。この中でも特にチエニレン、ピロリレン、イミノフェニレン、フェニレンビニレン、カルバゾリレン、イソチアナフテンを含む骨格を有する水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

好ましいスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーは、下記式(2)～(10)から選ばれた少なくとも一種以上の繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含有する水溶性導電性ポリマーである。



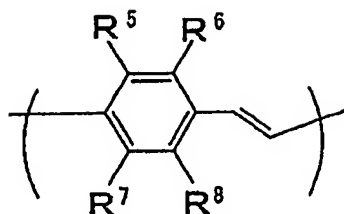
(2)

(式(2)中、 R^1 、 R^2 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R^1 、 R^2 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)



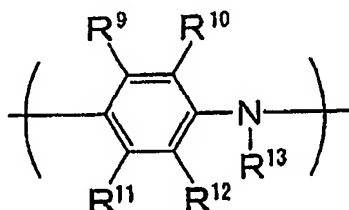
(3)

(式(3)中、 R^3 、 R^4 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R^3 、 R^4 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)



(4)

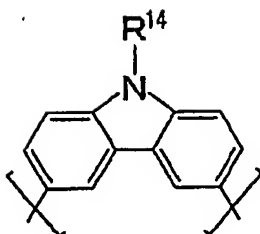
(式(4)中、 $R^5 \sim R^8$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)



(5)

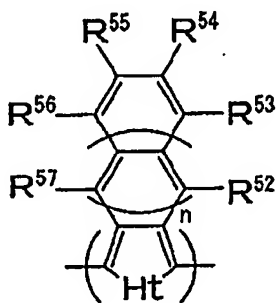
(式(5)中、 $R^9 \sim R^{13}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^9 \sim R^{13}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ば

れた基である。)



(6)

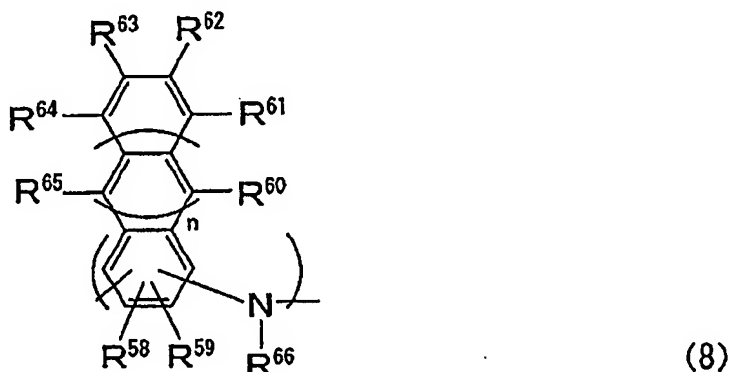
(式 (6) 中、 R^{14} は、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{42}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{42}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{42}\text{COOH}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{42} は炭素数1～24のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。)



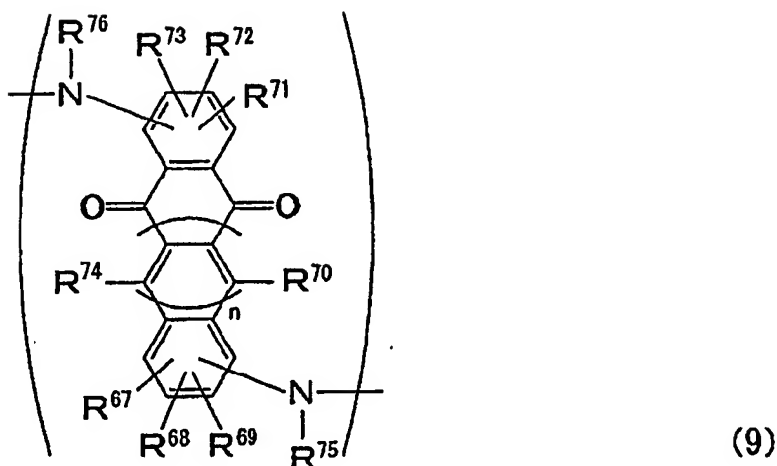
(7)

(式 (7) 中、 $R^{52} \sim R^{57}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{OR}^{35}$ 、 $-\text{OCOR}^{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{35}$ 、 $-\text{COR}^{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{52} \sim R^{57}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基であり、 Ht は、 NR^{82} 、 S 、 O 、 Se 及び Te よりなる群から選ばれたヘテロ原子基であり、 R^{82} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表し、 $R^{52} \sim R^{57}$ の炭化水素鎖は互い

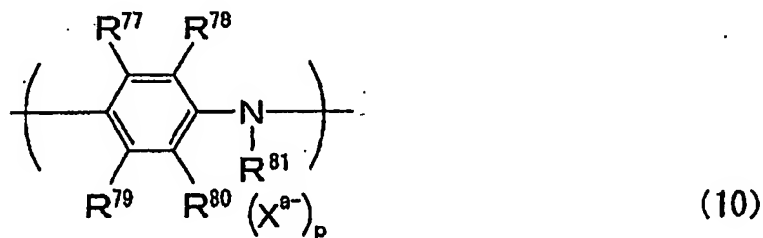
に任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよく、このように形成される環状結合鎖にはカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよく、 n はヘテロ環と置換基 $R^{63} \sim R^{66}$ を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1～3の整数である。）



(式(8)中、 $R^{58} \sim R^{66}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリーールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{58} \sim R^{66}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 n は置換基 R^{58} 及び R^{59} を有するベンゼン環と置換基 $R^{61} \sim R^{64}$ を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1～3の整数である。)



(式(9)中、 $R^{67} \sim R^{76}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{67} \sim R^{76}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 n は置換基 $R^{67} \sim R^{69}$ を有するベンゼン環とベンゾキノン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1～3の整数である。)

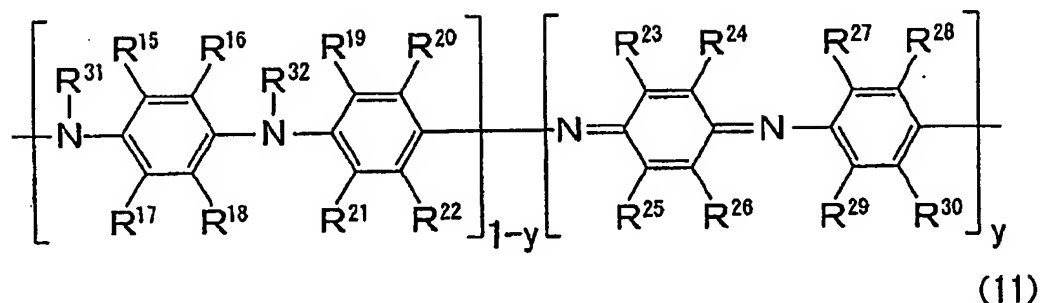


(式(10)中、 $R^{77} \sim R^{81}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-C$

HO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{77} \sim R^{81}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{36}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{36}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{36}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基であり、 X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 a は X のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 p はドーブ率であり、その値は0.001～1である。)

また、好ましいスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーとして、ポリエチレンジオキシチオフエンポリスチレンスルフェートも用いられる。この水溶性導電性ポリマーは、導電性ポリマーの骨格にはスルホン酸基は導入されていないが、ドーパントとしてポリスチレンスルホン酸が付与している構造を有している。このポリマーは、3,4-エチレンジオキシチオフエン（バイエル社製 Baytron M）をトルエンスルホン酸鉄（バイエル社製 Baytron C）などの酸化剤で重合することにより製造することが可能である。また、このポリマーは、バイエル社製 Baytron P として入手可能である。

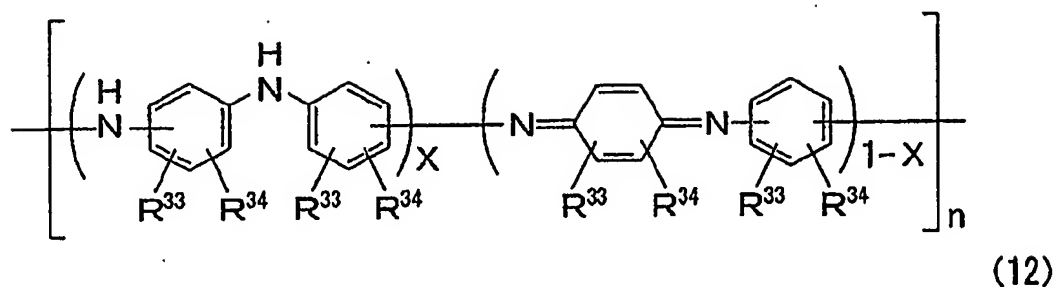
以上のスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーのうち、下記式(11)で表される繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含む水溶性導電性ポリマーが更に好ましく用いられる。



(式(11)中、 y は $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{32}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{OR}^{35}$ 、 $-\text{OCOR}^{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{35}$ 、 $-\text{COR}^{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{32}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)

ここで、ポリマーの繰り返し単位の総数に対するスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する繰り返し単位の含有量が50%以上の水溶性導電性ポリマーは、水、含水有機溶媒等の溶媒への溶解性が非常に良好なため、好ましく用いられる。スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する繰り返し単位の含有量は、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。

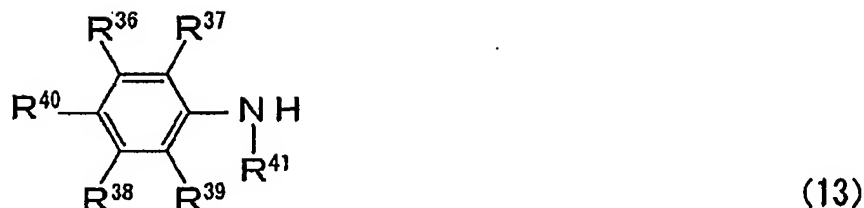
また、芳香環に付加する置換基は、導電性及び溶解性の面からアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基等が好ましく、特にアルコキシ基を有する水溶性導電性ポリマーが最も好ましい。これらの組み合わせの中で最も好ましい水溶性導電性ポリマーを下記式(12)に示す。



(式(12)中、 R^{33} は、スルホン酸基、カルボキシル基、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた1つの基であり、 R^{34} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれた1つの基を示し、 X は $0 < X < 1$ の任意の数を示し、 n は重合度を示し3以上である。)

ここで、 R^{33} は、少なくともその一部が、遊離酸型のスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方であることが導電性向上の点から好ましい。

本発明における水溶性導電性ポリマーとしては、化学重合または電解重合などの各種合成法によって得られるポリマーを用いることができる。例えば、本発明者らが提案した特開平7-196791号公報、特開平7-324132号公報に記載の合成方法が適用される。すなわち、下記式(13)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩の少なくとも一方を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーである。



(式(13)中、 $R^{36} \sim R^{41}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $R^{36} \sim R^{41}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

特に好ましい水溶性導電性ポリマーとしては、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、及び置換アンモニウム塩の少なくとも一種を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーが用いられる。

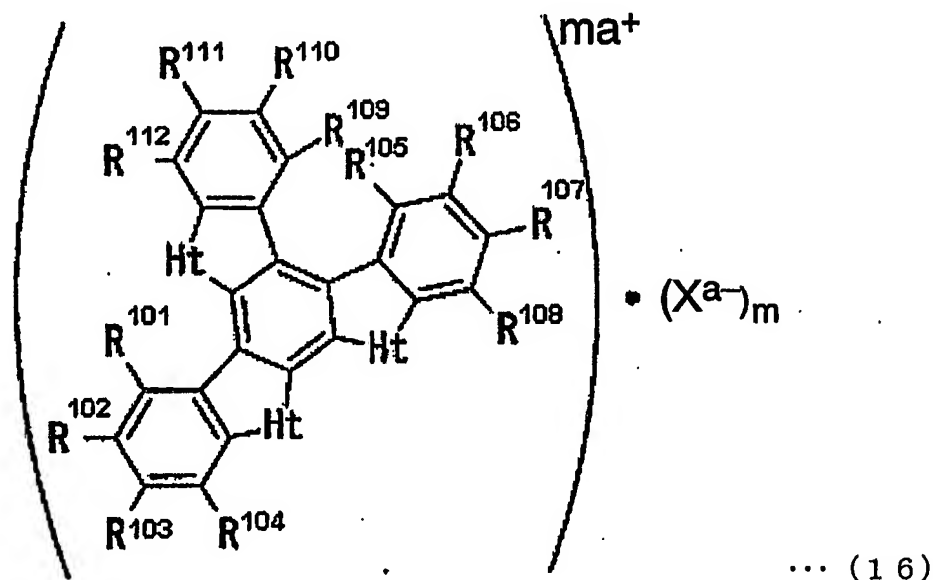
本発明における水溶性導電性ポリマーに含有される酸性基は、導電性向上の観点から少なくともその一部が遊離酸型であることが望ましい。また、本発明における水溶性導電性ポリマーとしては、その質量平均分子量が、GPCのポリエチレングリコール換算で、2000以上、300万以下のものが導電性、成膜性及び膜強度に優れており好ましく用いられ、質量平均分子量3000以上、100万以下のものがより好ましく、5000以上、50万以下のものが最も好ましい。

導電性ポリマー(a)はこのままでも使用できるが、公知の方法によって酸によるドーピング処理方法を実施して、外部ドーパントを付与したものをを用いることができる。例えば、酸性溶液中に、導電性ポリマー(a)を含む導電体を浸漬

させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。ドーピング処理に用いる酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸；*p*-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸；ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ（２-アクリルアミド-２-メチルプロパン）スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また２種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

<複素環式化合物三量体（i）>

複素環式化合物三量体（i）としては、複素環式化合物が非対称に結合している式（16）で示される非対称型複素環式化合物三量体が例示される。



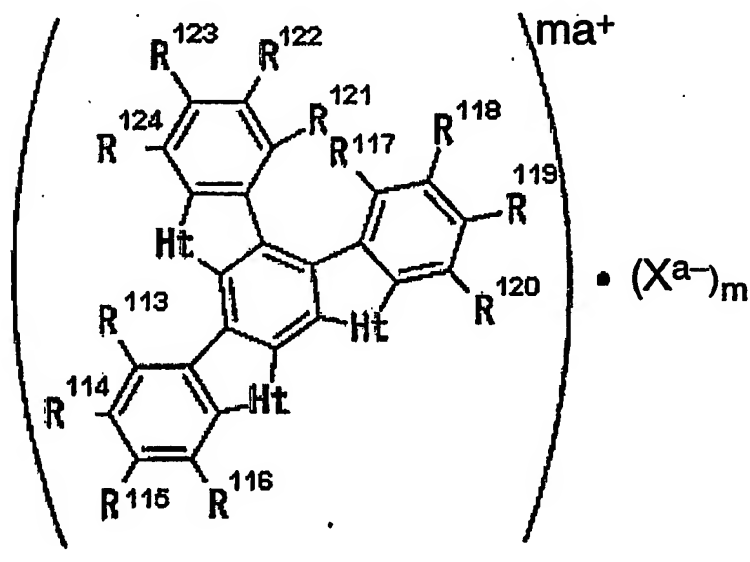
（式（16）中、 $R^{101} \sim R^{112}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基

及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Htは、 NR^{154} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{154} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。aはXのイオン価数を表し、1～3の整数である。mはドーブ率であり、その値は0～3.0である。)

好ましくは、式(17)で示される複素環式化合物三量体である。



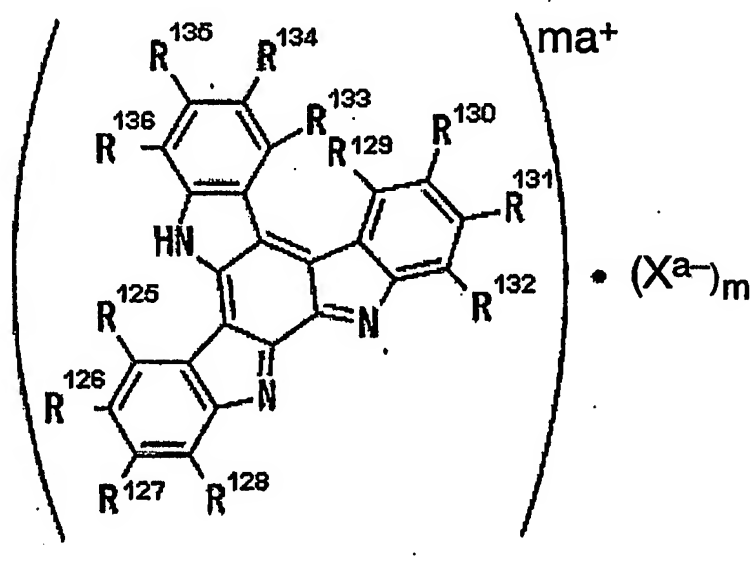
(式(17)中、 $\text{R}^{113} \sim \text{R}^{124}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基

及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基を示し、 $R^{13} \sim R^{24}$ のうち少なくとも1つがシアノ基、ニトロ基、アミド基、ハロゲン基、スルホン酸基またはカルボキシル基である。

Htは、 NR^{154} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{154} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数である。mはドーパ率であり、その値は0～3.0である。)

また、非対称型の複素環式化合物三量体(i)として、一般式(18)で示されるインドール誘導体三量体酸化体が例示される。

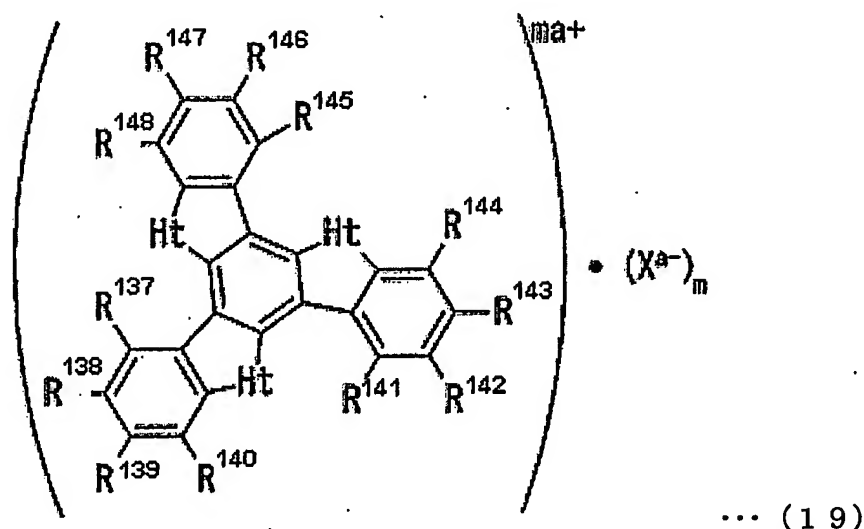


(式(18)中、 $R^{125} \sim R^{136}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数2～24の直鎖また

は分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンである。 a は X のイオン価数を表し、1～3の整数である。 m はドーブ率であり、その値は0～3.0である。）

一方、本発明で用いる複素環式化合物三量体(i)としては、複素環式化合物が対称に結合している一般式(19)で示される対称型複素環式化合物三量体が例示される。



(式(19)中、 $R^{137} \sim R^{148}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～2

4の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

H tは、NR¹⁵⁴、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。R¹⁵⁴は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^aは、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。aはXのイオン価数を表し、1～3の整数である。mはドーブ率であり、その値は0～3.0である。）

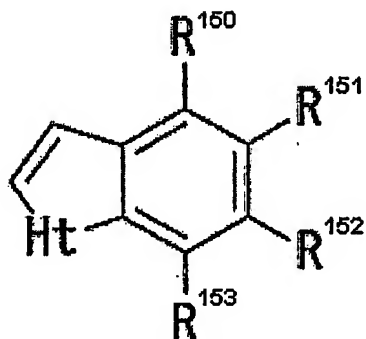
これらの複素環式化合物三量体(i)のうち、カルボキシル基置換複素環式化合物三量体、スルホン酸基置換複素環式化合物三量体、シアノ基置換複素環式化合物三量体、ニトロ基置換複素環式化合物三量体、アミド基置換複素環式化合物三量体、ハロゲン基置換複素環式化合物三量体などが実用上好ましい。特に、カルボキシル基置換複素環式化合物三量体、スルホン酸基置換複素環式化合物三量体などの酸性基を有する三量体は、水溶性のため溶媒として水を使用できるため、人体及び環境への安全性の面からも好ましく用いることができる。

また、これらの複素環式化合物三量体(i)の中では、特に複素環式化合物がインドール誘導体（すなわちH tがNR¹⁵⁴で示される化合物）であるインドール誘導体三量体が高導電性、高溶解性なので更に好ましく用いられる。

本発明で用いられる複素環式化合物三量体(i)は、化学的合成及び電気化学的合成などの各種合成法によって得られる複素環式化合物三量体(i)を用いることができる。

本発明では、特に、下記一般式(20)で示される少なくとも一種の複素環式

化合物を、少なくとも一種の酸化剤と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において反応させることにより得られる複素環式化合物三量体が高導電性、高溶解性なので好ましく用いられる。



... (20)

(式(20)中、 $R^{150} \sim R^{153}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Htは、 NR^{154} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基、 R^{154} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。)

前記の複素環式化合物三量体(i)の合成法で用いられる一般式(20)で示される最も代表的なインドール誘導体類の具体例としては、インドール-4-カルボン酸、インドール-5-カルボン酸、インドール-6-カルボン酸、インドール-7-カルボン酸などのカルボキシル基置換インドール類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、インドール-4-スルホン酸、インドール-5-スルホン酸、インドール-6-スルホン酸、インドール-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換インドール類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルインドール、5-メチル

インドール、6-メチルインドール、7-メチルインドール、4-エチルインドール、5-エチルインドール、6-エチルインドール、7-エチルインドール、4-n-プロピルインドール、5-n-プロピルインドール、6-n-プロピルインドール、7-n-プロピルインドール、4-i s o-プロピルインドール、5-i s o-プロピルインドール、6-i s o-プロピルインドール、7-i s o-プロピルインドール、4-n-ブチルインドール、5-n-ブチルインドール、6-n-ブチルインドール、7-n-ブチルインドール、4-s e c-ブチルインドール、5-s e c-ブチルインドール、6-s e c-ブチルインドール、7-s e c-ブチルインドール、4-t-ブチルインドール、5-t-ブチルインドール、6-t-ブチルインドール、7-t-ブチルインドールなどのアルキル基置換インドール類、4-メトキシインドール、5-メトキシインドール、6-メトキシインドール、7-メトキシインドール、4-エトキシインドール、5-エトキシインドール、6-エトキシインドール、7-エトキシインドール、4-n-プロポキシインドール、5-n-プロポキシインドール、6-n-プロポキシインドール、7-n-プロポキシインドール、4-i s o-プロポキシインドール、5-i s o-プロポキシインドール、6-i s o-プロポキシインドール、7-i s o-プロポキシインドール、4-n-ブトキシインドール、5-n-ブトキシインドール、6-n-ブトキシインドール、7-n-ブトキシインドール、4-s e c-ブトキシインドール、5-s e c-ブトキシインドール、6-s e c-ブトキシインドール、7-s e c-ブトキシインドール、4-t-ブトキシインドール、5-t-ブトキシインドール、6-t-ブトキシインドール、7-t-ブトキシインドールなどのアルコキシ基置換インドール類、4-アセチルインドール、5-アセチルインドール、6-アセチルインドール、7-アセチルインドールなどのアシル基置換インドール類、インドール-4-カルバルデヒド、インドール-5-カルバルデヒド、インドール-6-カルバルデヒド、インドール-7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換インドール類、インドール-4-カルボン酸メチル、インドール-5-カルボン酸メチル、インドール-6-カルボン酸メチル、インドール-7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換インドール類、インドール-4-スルホン酸メチル、インドール

ー5ースルホン酸メチル、インドールー6ースルホン酸メチル、インドールー7ースルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換インドール類、インドールー4ーカルボニトリル、インドールー5ーカルボニトリル、インドールー6ーカルボニトリル、インドールー7ーカルボニトリルなどのシアノ基置換インドール類、4ーヒドロキシインドール、5ーヒドロキシインドール、6ーヒドロキシインドール、7ーヒドロキシインドールなどのヒドロキシ基置換インドール類、4ーニトロインドール、5ーニトロインドール、6ーニトロインドール、7ーニトロインドールなどのニトロ基置換インドール類、4ーアミノインドール、5ーアミノインドール、6ーアミノインドール、7ーアミノインドールなどのアミノ基置換インドール類、4ーカルバモイルインドール、5ーカルバモイルインドール、6ーカルバモイルインドール、7ーカルバモイルインドールなどのアミド基置換インドール類、4ーフルオロインドール、5ーフルオロインドール、6ーフルオロインドール、7ーフルオロインドール、4ークロロインドール、5ークロロインドール、6ークロロインドール、7ークロロインドール、4ープロモインドール、5ープロモインドール、6ープロモインドール、7ープロモインドール、4ーヨードインドール、5ーヨードインドール、6ーヨードインドール、7ーヨードインドールなどのハロゲン基置換インドール類、4ージシアノビニルインドール、5ージシアノビニルインドール、6ージシアノビニルインドール、7ージシアノビニルインドールなどのジシアノビニル基置換インドール類、Nーメチルインドール、Nーエチルインドール、Nーnープロピルインドール、Nーi s oープロピルインドール、Nーnーブチルインドール、Nーs e cーブチルインドール、NーtーブチルインドールなどのNーアルキル基置換インドール類、などを挙げることができる。

一般式(20)で示される最も代表的なベンゾ〔b〕フラン類の具体例としては、ベンゾ〔b〕フランー4ーカルボン酸、ベンゾ〔b〕フランー5ーカルボン酸、ベンゾ〔b〕フランー6ーカルボン酸、ベンゾ〔b〕フランー7ーカルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ〔b〕フラン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ〔b〕フランー4ースルホン酸、ベンゾ〔b〕フランー5ースルホン酸、ベンゾ〔b〕フランー6ースルホン酸

、ベンゾ [b] フラン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ [b] フラン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ [b] フラン、5-メチルベンゾ [b] フラン、6-メチルベンゾ [b] フラン、7-メチルベンゾ [b] フラン、4-エチルベンゾ [b] フラン、5-エチルベンゾ [b] フラン、6-エチルベンゾ [b] フラン、7-エチルベンゾ [b] フラン、4-n-プロピルベンゾ [b] フラン、5-n-プロピルベンゾ [b] フラン、6-n-プロピルベンゾ [b] フラン、7-n-プロピルベンゾ [b] フラン、4-i s o-プロピルベンゾ [b] フラン、5-i s o-プロピルベンゾ [b] フラン、6-i s o-プロピルベンゾ [b] フラン、7-i s o-プロピルベンゾ [b] フラン、4-n-ブチルベンゾ [b] フラン、5-n-ブチルベンゾ [b] フラン、6-n-ブチルベンゾ [b] フラン、7-n-ブチルベンゾ [b] フラン、4-s e c-ブチルベンゾ [b] フラン、5-s e c-ブチルベンゾ [b] フラン、6-s e c-ブチルベンゾ [b] フラン、7-s e c-ブチルベンゾ [b] フラン、4-t-ブチルベンゾ [b] フラン、5-t-ブチルベンゾ [b] フラン、6-t-ブチルベンゾ [b] フラン、7-t-ブチルベンゾ [b] フランなどのアルキル基置換ベンゾ [b] フラン類、4-メトキシベンゾ [b] フラン、5-メトキシベンゾ [b] フラン、6-メトキシベンゾ [b] フラン、7-メトキシベンゾ [b] フラン、4-エトキシベンゾ [b] フラン、5-エトキシベンゾ [b] フラン、6-エトキシベンゾ [b] フラン、7-エトキシベンゾ [b] フラン、4-n-プロポキシベンゾ [b] フラン、5-n-プロポキシベンゾ [b] フラン、6-n-プロポキシベンゾ [b] フラン、7-n-プロポキシベンゾ [b] フラン、4-i s o-プロポキシベンゾ [b] フラン、5-i s o-プロポキシベンゾ [b] フラン、6-i s o-プロポキシベンゾ [b] フラン、7-i s o-プロポキシベンゾ [b] フラン、4-n-ブトキシベンゾ [b] フラン、5-n-ブトキシベンゾ [b] フラン、6-n-ブトキシベンゾ [b] フラン、7-n-ブトキシベンゾ [b] フラン、4-s e c-ブトキシベンゾ [b] フラン、5-s e c-ブトキシベンゾ [b] フラン、6-s e c-ブトキシベンゾ [b] フラン、7-s e c-ブトキシベンゾ [b] フラン、4-t-ブトキシベンゾ [b] フラン、5-t-ブトキシベンゾ

[b] フラン、6-*t*-ブトキシベンゾ [b] フラン、7-*t*-ブトキシベンゾ
[b] フランなどのアルコキシ基置換ベンゾ [b] フラン類、4-アセチルベン
ゾ [b] フラン、5-アセチルベンゾ [b] フラン、6-アセチルベンゾ [b]
フラン、7-アセチルベンゾ [b] フランなどのアシル基置換ベンゾ [b] フラ
ン類、ベンゾ [b] フラン4-カルバルデヒド、ベンゾ [b] フラン5-カルバ
ルデヒド、ベンゾ [b] フラン6-カルバルデヒド、ベンゾ [b] フラン7-カ
ルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ [b] フラン類、ベンゾ [b] フラ
ン4-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] フラン5-カルボン酸メチル、ベンゾ [b]
フラン6-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] フラン7-カルボン酸メチルな
どのカルボン酸エステル基置換ベンゾ [b] フラン類、ベンゾ [b] フラン4-
スルホン酸メチル、ベンゾ [b] フラン5-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] フ
ラン6-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] フラン7-スルホン酸メチルなどのス
ルホン酸エステル基置換ベンゾ [b] フラン類、ベンゾ [b] フラン4-カルボ
ニトリル、ベンゾ [b] フラン5-カルボニトリル、ベンゾ [b] フラン6-カ
ルボニトリル、ベンゾ [b] フラン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベン
ゾ [b] フラン類、4-ヒドロキシベンゾ [b] フラン、5-ヒドロキシベンゾ
[b] フラン、6-ヒドロキシベンゾ [b] フラン、7-ヒドロキシベンゾ [b]
フランなどのヒドロキシ基置換ベンゾ [b] フラン類、4-ニトロベンゾ [b]
フラン、5-ニトロベンゾ [b] フラン、6-ニトロベンゾ [b] フラン、7-
ニトロベンゾ [b] フランなどのニトロ基置換ベンゾ [b] フラン類、4-ア
ミノベンゾ [b] フラン、5-アミノベンゾ [b] フラン、6-アミノベンゾ [b]
フラン、7-アミノベンゾ [b] フランなどのアミノ基置換ベンゾ [b] フ
ラン類、4-カルバモイルベンゾ [b] フラン、5-カルバモイルベンゾ [b]
フラン、6-カルバモイルベンゾ [b] フラン、7-カルバモイルベンゾ [b]
フランなどのアミド基置換ベンゾ [b] フラン類、4-フルオロベンゾ [b] フ
ラン、5-フルオロベンゾ [b] フラン、6-フルオロベンゾ [b] フラン、7-
フルオロベンゾ [b] フラン、4-クロロベンゾ [b] フラン、5-クロロベ
ンゾ [b] フラン、6-クロロベンゾ [b] フラン、7-クロロベンゾ [b] フ
ラン、4-プロモベンゾ [b] フラン、5-プロモベンゾ [b] フラン、6-プ

ロモベンゾ [b] フラン、7-ブロモベンゾ [b] フラン、4-ヨードベンゾ [b] フラン、5-ヨードベンゾ [b] フラン、6-ヨードベンゾ [b] フラン、7-ヨードベンゾ [b] フランなどのハロゲン基置換ベンゾ [b] フラン類、4-ジシアノビニルベンゾ [b] フラン、5-ジシアノビニルベンゾ [b] フラン、6-ジシアノビニルベンゾ [b] フラン、7-ジシアノビニルベンゾ [b] フランなどのジシアノビニル基置換ベンゾ [b] フラン類、N-メチルベンゾ [b] フラン、N-エチルベンゾ [b] フラン、N-n-プロピルベンゾ [b] フラン、N-i s o-プロピルベンゾ [b] フラン、N-n-ブチルベンゾ [b] フラン、N-s e c-ブチルベンゾ [b] フラン、N-t-ブチルベンゾ [b] フランなどのN-アルキル基置換ベンゾ [b] フラン類、などを挙げるができる。

一般式(20)で示される最も代表的なベンゾ [b] チオフェン類の具体例としては、ベンゾ [b] チオフェン-4-カルボン酸、ベンゾ [b] チオフェン-5-カルボン酸、ベンゾ [b] チオフェン-6-カルボン酸、ベンゾ [b] チオフェン-7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ [b] チオフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ [b] チオフェン-4-スルホン酸、ベンゾ [b] チオフェン-5-スルホン酸、ベンゾ [b] チオフェン-6-スルホン酸、ベンゾ [b] チオフェン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ [b] チオフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ [b] チオフェン、5-メチルベンゾ [b] チオフェン、6-メチルベンゾ [b] チオフェン、7-メチルベンゾ [b] チオフェン、4-エチルベンゾ [b] チオフェン、5-エチルベンゾ [b] チオフェン、6-エチルベンゾ [b] チオフェン、7-エチルベンゾ [b] チオフェン、4-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、5-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、6-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、7-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、4-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、5-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、6-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、7-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、4-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、5-n-ブチルベンゾ [b] チオフ

エン、6-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、7-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、4-sec-ブチルベンゾ [b] チオフェン、5-sec-ブチルベンゾ [b] チオフェン、6-sec-ブチルベンゾ [b] チオフェン、7-sec-ブチルベンゾ [b] チオフェン、4-t-ブチルベンゾ [b] チオフェン、5-t-ブチルベンゾ [b] チオフェン、6-t-ブチルベンゾ [b] チオフェン、7-t-ブチルベンゾ [b] チオフェンなどのアルキル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-メトキシベンゾ [b] チオフェン、5-メトキシベンゾ [b] チオフェン、6-メトキシベンゾ [b] チオフェン、7-メトキシベンゾ [b] チオフェン、4-エトキシベンゾ [b] チオフェン、5-エトキシベンゾ [b] チオフェン、6-エトキシベンゾ [b] チオフェン、7-エトキシベンゾ [b] チオフェン、4-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、5-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、6-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、7-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、4-iso-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、5-iso-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、6-iso-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、7-iso-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、4-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、5-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、6-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、7-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、4-sec-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、5-sec-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、6-sec-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、7-sec-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、4-t-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、5-t-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、6-t-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、7-t-ブトキシベンゾ [b] チオフェンなどのアルコキシ基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-アセチルベンゾ [b] チオフェン、5-アセチルベンゾ [b] チオフェン、6-アセチルベンゾ [b] チオフェン、7-アセチルベンゾ [b] チオフェンなどのアシル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、ベンゾ [b] チオフェン4-カルバルデヒド、ベンゾ [b] チオフェン5-カルバルデヒド、ベンゾ [b] チオフェン6-カルバルデヒド、ベンゾ [b] チオフェン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ [b] チオフェン類、ベンゾ [b] チオフェン4-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] チオ

フェン5-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン6-カルボン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、ベンゾ〔b〕チオフエン4-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン5-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン6-スルホン酸メチル、ベンゾ〔b〕チオフエン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、ベンゾ〔b〕チオフエン4-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕チオフエン5-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕チオフエン6-カルボニトリル、ベンゾ〔b〕チオフエン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフエン、5-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフエン、6-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフエン、7-ヒドロキシベンゾ〔b〕チオフエンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-ニトロベンゾ〔b〕チオフエン、5-ニトロベンゾ〔b〕チオフエン、6-ニトロベンゾ〔b〕チオフエン、7-ニトロベンゾ〔b〕チオフエンなどのニトロ基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-アミノベンゾ〔b〕チオフエン、5-アミノベンゾ〔b〕チオフエン、6-アミノベンゾ〔b〕チオフエン、7-アミノベンゾ〔b〕チオフエンなどのアミノ基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフエン、5-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフエン、6-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフエン、7-カルバモイルベンゾ〔b〕チオフエンなどのアミド基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-フルオロベンゾ〔b〕チオフエン、5-フルオロベンゾ〔b〕チオフエン、6-フルオロベンゾ〔b〕チオフエン、7-フルオロベンゾ〔b〕チオフエン、4-クロロベンゾ〔b〕チオフエン、5-クロロベンゾ〔b〕チオフエン、6-クロロベンゾ〔b〕チオフエン、7-クロロベンゾ〔b〕チオフエン、4-ブロモベンゾ〔b〕チオフエン、5-ブロモベンゾ〔b〕チオフエン、6-ブロモベンゾ〔b〕チオフエン、7-ブロモベンゾ〔b〕チオフエン、4-ヨードベンゾ〔b〕チオフエン、5-ヨードベンゾ〔b〕チオフエン、6-ヨードベンゾ〔b〕チオフエン、7-ヨードベンゾ〔b〕チオフエンなどのハロゲン基置換ベンゾ〔b〕チオフエン類、4-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフエン、5-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフエン、6-ジシアノビニルベンゾ〔b〕チオフエン、

7-ジシアノビニルベンゾ [b] チオフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、N-メチルベンゾ [b] チオフェン、N-エチルベンゾ [b] チオフェン、N-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、N-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、N-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、N-s e c-ブチルベンゾ [b] チオフェン、N-t-ブチルベンゾ [b] チオフェンなどのN-アルキル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、などを挙げるができる。

一般式 (20) で示される最も代表的なベンゾ [b] セレノフェン類の具体例としては、ベンゾ [b] セレノフェン4-カルボン酸、ベンゾ [b] セレノフェン5-カルボン酸、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルボン酸、ベンゾ [b] -セレノフェン7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ [b] セレノフェン4-スルホン酸、ベンゾ [b] セレノフェン5-スルホン酸、ベンゾ [b] セレノフェン6-スルホン酸、ベンゾ [b] セレノフェン7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ [b] セレノフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ [b] セレノフェン、5-メチルベンゾ [b] セレノフェン、6-メチルベンゾ [b] セレノフェン、7-メチルベンゾ [b] セレノフェン、4-エチルベンゾ [b] セレノフェン、5-エチルベンゾ [b] セレノフェン、6-エチルベンゾ [b] セレノフェン、7-エチルベンゾ [b] セレノフェン、4-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、5-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、6-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、7-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、4-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、5-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、6-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、7-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、4-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、5-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、6-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、7-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、4-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、5-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、6-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、7-s e c-ブチルベンゾ [

b) セレノフェン、4-*t*-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、5-*t*-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、6-*t*-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、7-*t*-ブチルベンゾ [b] セレノフェンなどのアルキル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-*n*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、5-*n*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、6-*n*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、7-*n*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、4-*i*s*o*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、5-*i*s*o*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、6-*i*s*o*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、7-*i*s*o*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、4-*n*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-*n*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-*n*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-*n*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-*sec*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-*sec*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-*sec*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-*sec*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-*t*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-*t*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-*t*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-*t*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェンなどのアルコキシ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-アセチルベンゾ [b] セレノフェン、5-アセチルベンゾ [b] セレノフェン、6-アセチルベンゾ [b] セレノフェン、7-アセチルベンゾ [b] セレノフェンなどのアシル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、ベンゾ [b] セレノフェン4-カルバルデヒド、ベンゾ [b] セレノフェン5-カルバルデヒド、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルバルデヒド、ベンゾ [b] セレノフェン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、ベンゾ [b] セレノフェン4-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン5-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステ

ル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、ベンゾ [b] セレノフェン4-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン5-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン6-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、ベンゾ [b] セレノフェン4-カルボニトリル、ベンゾ [b] セレノフェン5-カルボニトリル、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルボニトリル、ベンゾ [b] セレノフェン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェン、5-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェン、6-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェン、7-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-ニトロベンゾ [b] セレノフェン、5-ニトロベンゾ [b] セレノフェン、6-ニトロベンゾ [b] セレノフェン、7-ニトロベンゾ [b] セレノフェンなどのニトロ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-アミノベンゾ [b] セレノフェン、5-アミノベンゾ [b] セレノフェン、6-アミノベンゾ [b] セレノフェン、7-アミノベンゾ [b] セレノフェンなどのアミノ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-カルバモイルベンゾ [b] セレノフェン、5-カルバモイルベンゾ [b] セレノフェン、6-カルバモイルベンゾ [b] セレノフェン、7-カルバモイルベンゾ [b] セレノフェンなどのアミド基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-フルオロベンゾ [b] セレノフェン、5-フルオロベンゾ [b] セレノフェン、6-フルオロベンゾ [b] セレノフェン、7-フルオロベンゾ [b] セレノフェン、4-クロロベンゾ [b] セレノフェン、5-クロロベンゾ [b] セレノフェン、6-クロロベンゾ [b] セレノフェン、7-クロロベンゾ [b] セレノフェン、4-ブロモベンゾ [b] セレノフェン、5-ブロモベンゾ [b] セレノフェン、6-ブロモベンゾ [b] セレノフェン、7-ブロモベンゾ [b] セレノフェン、4-ヨードベンゾ [b] セレノフェン、5-ヨードベンゾ [b] セレノフェン、6-ヨードベンゾ [b] セレノフェン、7-ヨードベンゾ [b] セレノフェンなどのハロゲン基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-ジシアノビニルベンゾ [b] セレノフェン、5-ジシアノビニルベンゾ [b] セレノフェン、6-ジシアノビニルベンゾ [b] セレノフェン、7-ジシアノビニルベンゾ [b] セレ

ノフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、N-メチルベンゾ [b] セレノフェン、N-エチルベンゾ [b] セレノフェン、N-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、N-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、N-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、N-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、N-t-ブチルベンゾ [b] セレノフェンなどのN-アルキル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、などを挙げることができる。

一般式 (20) で示される最も代表的なベンゾ [b] テルロフェン類の具体例としては、ベンゾ [b] テルロフェン-4-カルボン酸、ベンゾ [b] テルロフェン-5-カルボン酸、ベンゾ [b] テルロフェン-6-カルボン酸、ベンゾ [b] -テルロフェン7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ [b] テルロフェン-4-スルホン酸、ベンゾ [b] テルロフェン-5-スルホン酸、ベンゾ [b] テルロフェン-6-スルホン酸、ベンゾ [b] テルロフェン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ [b] テルロフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ [b] テルロフェン、5-メチルベンゾ [b] テルロフェン、6-メチルベンゾ [b] テルロフェン、7-メチルベンゾ [b] テルロフェン、4-エチルベンゾ [b] テルロフェン、5-エチルベンゾ [b] テルロフェン、6-エチルベンゾ [b] テルロフェン、7-エチルベンゾ [b] テルロフェン、4-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、5-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、6-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、7-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、4-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、5-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、6-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、7-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、4-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、5-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、6-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、7-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、4-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、5-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、6-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、7-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、4-t-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、

5-*t*-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、6-*t*-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、7-*t*-ブチルベンゾ [b] テルロフェンなどのアルキル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-*n*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、5-*n*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、6-*n*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、7-*n*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、4-*i*so-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、5-*i*so-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、6-*i*so-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、7-*i*so-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、4-*n*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-*n*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-*n*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-*n*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-*sec*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-*sec*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-*sec*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-*sec*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-*t*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-*t*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-*t*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-*t*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェンなどのアルコキシ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-アセチルベンゾ [b] テルロフェン、5-アセチルベンゾ [b] テルロフェン、6-アセチルベンゾ [b] テルロフェン、7-アセチルベンゾ [b] テルロフェンなどのアシル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェン4-カルバルデヒド、ベンゾ [b] テルロフェン5-カルバルデヒド、ベンゾ [b] テルロフェン6-カルバルデヒド、ベンゾ [b] テルロフェン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェン4-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン5-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン6-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェ

ン4-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン5-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン6-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェン4-カルボニトリル、ベンゾ [b] テルロフェン5-カルボニトリル、ベンゾ [b] テルロフェン6-カルボニトリル、ベンゾ [b] テルロフェン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェン、5-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェン、6-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェン、7-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-ニトロベンゾ [b] テルロフェン、5-ニトロベンゾ [b] テルロフェン、6-ニトロベンゾ [b] テルロフェン、7-ニトロベンゾ [b] テルロフェンなどのニトロ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-アミノベンゾ [b] テルロフェン、5-アミノベンゾ [b] テルロフェン、6-アミノベンゾ [b] テルロフェン、7-アミノベンゾ [b] テルロフェンなどのアミノ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェン、5-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェン、6-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェン、7-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェンなどのアミド基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-フルオロベンゾ [b] テルロフェン、5-フルオロベンゾ [b] テルロフェン、6-フルオロベンゾ [b] テルロフェン、7-フルオロベンゾ [b] テルロフェン、4-クロロベンゾ [b] テルロフェン、5-クロロベンゾ [b] テルロフェン、6-クロロベンゾ [b] テルロフェン、7-クロロベンゾ [b] テルロフェン、4-ブロモベンゾ [b] テルロフェン、5-ブロモベンゾ [b] テルロフェン、6-ブロモベンゾ [b] テルロフェン、7-ブロモベンゾ [b] テルロフェン、4-ヨードベンゾ [b] テルロフェン、5-ヨードベンゾ [b] テルロフェン、6-ヨードベンゾ [b] テルロフェン、7-ヨードベンゾ [b] テルロフェンなどのハロゲン基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-ジシアノビニルベンゾ [b] テルロフェン、5-ジシアノビニルベンゾ [b] テルロフェン、6-ジシアノビニルベンゾ [b] テルロフェン、7-ジシアノビニルベンゾ [b] テルロフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ [b] テルロフェン

類、N-メチルベンゾ [b] テルロフェン、N-エチルベンゾ [b] テルロフェン、N-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、N-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、N-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、N-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、N-t-ブチルベンゾ [b] テルロフェンなどのN-アルキル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、などを挙げるができる。

このなかでカルボキシル基置換複素環式化合物、スルホン酸基置換複素環式化合物、シアノ基置換複素環式化合物、ニトロ基置換複素環式化合物、アミド基置換複素環式化合物、ハロゲン基置換複素環式化合物などが実用上好ましく、カルボキシル基置換複素環式化合物、スルホン酸基置換複素環式化合物が特に好ましい。

このなかで複素環式化合物としては、インドール誘導体類が好ましく用いられる。

前記の複素環式化合物三量体 (i) の合成法で用いる酸化剤は、特に限定されないが、例えば塩化第二鉄 6 水和物、無水塩化第二鉄、硝酸第二鉄 9 水和物、硫酸第二鉄 n 水和物、硫酸第二鉄アンモニウム 1 2 水和物、過塩素酸第二鉄 n 水和物、テトラフルオロホウ酸第二鉄、塩化第二銅、硝酸第二銅、硫酸第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、テトラフルオロホウ酸ニトロソニウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過沃素酸カリウムなどを挙げるができる。このなかで塩化第二鉄 6 水和物、無水塩化第二鉄、塩化第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、過硫酸アンモニウムが実用上好ましく、その中でも塩化第二鉄 6 水和物、無水塩化第二鉄が最も実用上好ましい。なお、これらの酸化剤はそれぞれ単独で用いても、また 2 種以上を任意の割合で併用して用いてもよい。

前記の複素環式化合物三量体 (i) の合成法で用いる複素環式化合物と、酸化剤とのモル比は、複素環式化合物：酸化剤 = 1 : 0.5 ~ 100、好ましくは 1 : 1 ~ 50 で用いられる。ここで、酸化剤の割合が低いと反応性が低下して原料が残存し、逆にその割合があまり高いと生成した三量体を過酸化して、生成物の劣化を引き起こすことがある。

前記の複素環式化合物三量体 (i) の合成法で用いる溶媒は、水、有機溶媒が使用できる。有機溶媒は特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、γ-ブチラクトン、プロピレンカーボネート、スルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、N-メチルピロリドン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどが用いられる。なお、これらの溶媒はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。これら溶媒のなかでは、アセトン、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、γ-ブチラクトン、N,N-ジメチルホルムアミドなどが好ましく、とくにアセトニトリルが実用上もっとも好ましい。

また、前記の複素環式化合物三量体 (i) の合成法では水と有機溶媒を共存させて反応させることが特に好ましい。前記複素環式化合物と、水との使用モル比は、複素環式化合物：水＝1：1000～1000：1、好ましくは1：100～100：1で用いられる。ただし、酸化剤が結晶水を持っている場合は、その結晶水量も水として換算する。ここで、水の割合が低いと反応が暴走して三量体を過酸化して構造劣化すると同時に、三量体に対してドーパントとなる X^{a-} が効率良くドーブできない場合があり、導電率が低下することがある。逆にその割合が高すぎると酸化反応の進行を妨げて反応収率が低下することがある。

前記の複素環式化合物三量体 (i) の合成法では、反応時の複素環式化合物の濃度は、溶媒に対して0.01質量%以上、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは1～30質量%の範囲である。

本発明で用いられる一般式 (16) ～ (19) で示される複素環式化合物三量体 (i) 中の X^{a-} はドーパントであり、重合中の酸化剤等に由来するプロトン酸の陰イオンである。具体的には、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロ

メタンスルホン酸イオン等の1～3価の陰イオンであり、好ましくは塩素イオン、硫酸イオン、ホウフッ化イオンなどの1～2価の陰イオンである。最も好ましいのは塩素イオンなどの1価の陰イオンである。例えば、酸化剤として無水塩化第二鉄を選んで重合を行った場合、インドール誘導体三量体中のドーパント X^{a-} は塩素イオンとなり、トリフルオロ酢酸第二銅を用いて重合を行った場合は、ドーパント X^{a-} はトリフルオロ酢酸イオンとなる。

前記の複素環式化合物三量体(i)の合成法で得られる複素環式化合物三量体(i)は、酸化剤として過酸化水素やオゾンを用いる場合以外はドーブ型の複素環式化合物三量体(i)であり、その繰り返し単位に対するドーパント X^{a-} のモル比(ドーブ率)mは0.001～0.5である。酸化剤として過酸化水素またはオゾンを用いるとm=0となる。

複素環式化合物三量体(i)は、溶媒(b)への溶解性をより向上する目的で脱ドーブ処理をしたものを用いることができる。脱ドーブの処理方法としては特に限定されるものではないが、例えば従来から各種導電性ポリマー、電荷移動錯体の脱ドーブ工程として公知の方法が用いられる。すなわちアンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ性溶液中にインドール誘導体三量体(I)を懸濁させてドーパント X^{a-} を除去する方法、または還元処理により脱ドーブ型のインドール誘導体三量体(すなわち、ドーブ率m=0)を得る方法が挙げられる。

複素環式化合物三量体(i)は、積層構造を有することにより、より導電性能が優れる場合がある。層間隔は0.1～5.0 nmである積層構造を有していることが好ましく、0.1～2.0 nmが更に好ましく、特に0.1～1.0 nmが好ましい。このような超微細積層構造をもつ化合物は、剛性、強度、耐熱性などの物性が良好である。層間隔が0.1 nm以上で積層構造がより安定となる傾向にあり、また2.0 nm以下で三量体相互間での電子ホッピング伝導がより容易になり、導電性が向上する傾向がある。

なお、複素環式化合物三量体(i)は、このままでも使用できるが、公知の方法によって酸によるドーピング処理方法を実施して、外部ドーパントを付与したものを用いることができる。例えば酸性溶液中に複素環式化合物三量体を浸漬さ

せるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。ドーピング処理に用いる酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

また、非対称型の複素環式化合物三量体(i)である一般式(18)で示されるインドール誘導体三量体酸化体の製造方法としては、非対称型のインドール誘導体三量体を、溶媒中で公知の酸化剤によって酸化処理することによって得ることができるが、外部ドーパント X^{a-} がドーブされたインドール誘導体三量体を、単にドーブ型から脱酸処理または還元処理によって脱ドーブ型にすることにより酸化剤を用いることなく酸化反応がより効率的に進行し、インドール誘導体三量体酸化体が得られる場合があり、工業的に非常に適した製造方法である。

一方、対称型の複素環式化合物三量体(i)である一般式(19)で示される複素環式化合物酸化体の製造方法としては、公知の方法によって得ることができる。例えば、特開2001-261680号公報に記載された方法によって対称型のインドール誘導体三量体が製造することができる。

これらの複素環式化合物三量体(i)は、合成後、再結晶、再沈精製、昇華精製等の精製方法を用いて高純度化をして用いると性能が向上する場合がある。

本発明では、この複素環式化合物三量体を含有することにより、導電性、成膜性、成形性が向上する。

<溶媒(b)>

本発明の必須構成成分である溶媒(b)は、導電性ポリマー(a)または複素環式化合物三量体(i)、カーボンナノチューブ(c)、高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)、シランカップリング剤(g)、及びコロイダルシリカ(h)を溶解または分散するものであれば特に限定されない。溶媒(b)としては、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブ

ロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ- n -プロピルエーテル等のエチレングリコール類；プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類； N -メチルピロリドン、 N -エチルピロリドン等のピロリドン類；ジメチルスルオキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル類等；アニリン、 N -メチルアニリン等のアニリン類が好ましく用いられる。

導電性ポリマー（a）として水溶性導電性ポリマーを用いる場合には、水溶性導電性ポリマーの溶解性、カーボンナノチューブ（c）の分散性の点で、溶剤（b）としては、水または含水有機溶剤が好ましく用いられる。

<カーボンナノチューブ（c）>

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物の必須構成成分であるカーボンナノチューブ（c）は、特に限定されるものではなく、カーボンナノチューブ（c）としては、単層カーボンナノチューブ、何層かが同心円状に重なった多層カーボンナノチューブ、これらがコイル状になったものを用いることができる。

カーボンナノチューブ（c）について更に詳しく説明すると、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、複数個入れ子構造になったものであり、nmオーダーの外径が極めて微小な物質が例示される。また、カーボンナノチューブの片側が閉じた形をしたカーボンナノホーンやその頭部に穴があいたコップ型のナノカーボン物質なども用いることができる。

本発明におけるカーボンナノチューブ（c）の製造方法は、特に限定されるものではない。具体的には、二酸化炭素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法、気相成長法、一酸化炭素を高温高压化で鉄触媒と共に反応させて気相で成長させるHiPco法等が挙げられる。

以上の製造方法によって得られるカーボンナノチューブ（c）としては、好ま

しくは単層カーボンナノチューブであり、更に洗浄法、遠心分離法、ろ過法、酸化法、クロマトグラフ法等の種々の精製法によって、より高純度化されたカーボンナノチューブの方が、各種機能を十分に発現することから、好ましく用いられる。

また、カーボンナノチューブ（c）としては、ボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置等を用いて粉碎しているものや、化学的、物理的处理によって短く切断されているものも用いることができる。

<高分子化合物（d）>

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物において、高分子化合物（d）を用いることにより塗膜の基材密着性、強度は更に向上する。

本発明における高分子化合物（d）としては、本発明に用いる溶媒（b）に溶解または分散（エマルジョン形成）可能であれば特に限定されるものではなく、具体的にはポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール類；ポリアクリルアミド、ポリ（N-tert-ブチルアクリルアミド）、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸などのポリアクリルアミド類；ポリビニルピロリドン類、ポリスチレンスルホン酸及びそのソーダ塩類、セルロース、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、マレイン酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、スチレン樹脂、アクリル／スチレン共重合樹脂、酢酸ビニル／アクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン／マレイン酸共重合樹脂、フッ素樹脂及びこれらの共重合体などが用いられる。また、これらの高分子化合物（d）は2種以上を任意の割合で混合したものであってもよい。

これら高分子化合物（d）の中でも、水溶性高分子化合物または水系でエマルジョンを形成する高分子化合物が、溶媒への溶解性、組成物の安定性、導電性の点で、好ましく用いられ、特に好ましくはアニオン基を有する高分子化合物が用いられる。また、その中でも、水系アクリル樹脂、水系ポリエステル樹脂、水系ウレタン樹脂および水系塩素化ポリオレフィン樹脂のうちの1種または2種以上

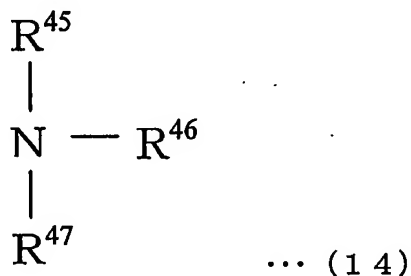
を混合して使用することが好ましい。

<塩基性化合物 (e)>

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物を構成する塩基性化合物 (e) は、カーボンナノチューブ含有組成物中に添加することにより水溶性導電性ポリマーや複素環式化合物三量体を脱ドーブし、溶媒 (b) への溶解性をより向上させる効果がある。また、スルホン酸基及びカルボキシル基と塩を形成することにより水への溶解性が特段に向上するとともに、カーボンナノチューブ (c) の溶媒 (b) への可溶化あるいは分散化が促進される。

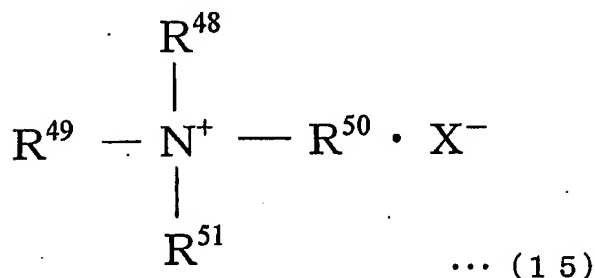
塩基性化合物 (e) としては、特に限定されるものではないが、例えば、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類やアンモニウム塩類、無機塩基などが好ましく用いられる。

塩基性化合物 (e) として用いられるアミン類の構造式を下記式 (14) に示す。



(式 (14) 中、 $\text{R}^{45} \sim \text{R}^{47}$ は各々互いに独立に、水素、炭素数 1～4 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$) のアルキル基、 CH_2OH 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CONH_2 または NH_2 を表す。)

塩基性化合物 (e) として用いられるアンモニウム塩類の構造式を下記式 (15) に示す。



(式 (15) 中、 $\text{R}^{48} \sim \text{R}^{51}$ は各々互いに独立に、水素、炭素数 1～4 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)

) のアルキル基、 CH_2OH 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CONH_2 または NH_2 を表し、 X^- は OH^- 、 $1/2 \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 $1/2 \text{CO}_3^{2-}$ 、 HCO_3^- 、 $1/2 \cdot (\text{COO})_2^{2-}$ 、または $\text{R}' \text{COO}^-$ を表し、 R' は炭素数 1～3 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_3$) のアルキル基である。)

環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モリホリン、ピペラジン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

環式不飽和アミン類としては、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピロリン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化物塩が好ましく用いられる。

塩基性化合物 (e) は 2 種以上を混合して用いても良い。例えば、アミン類とアンモニウム塩類を混合して用いることにより更に導電性を向上させることができる。具体的には、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などが挙げられる。またこれらの混合比は任意の割合で用いることができるが、アミン類/アンモニウム塩類 = 1/10～10/0 が好ましい。

<界面活性剤 (f)>

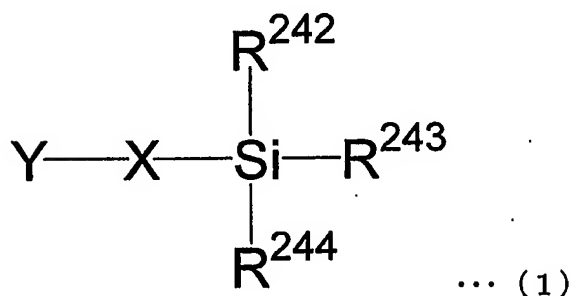
本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は、前記導電性ポリマー (a) または複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c)、高分子化合物 (d) 及び塩基性化合物 (e) のみでもカーボンナノチューブ (c) が可溶化あるいは分散化して、長期保存においても分離や凝集せず、性能の良い膜を形成することが可能であるが、界面活性剤 (f) を加えると更に可溶化あるいは分散化が促進するとともに、平坦性、塗布性及び導電性などが向上する。

界面活性剤 (f) の具体例としては、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸、 α -スルホン化脂肪酸、N-メチ

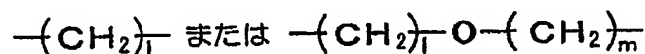
ルーN-オレイルタウリン、石油スルホン酸、アルキル硫酸、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸、アルキルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物およびこれらの塩などのアニオン系界面活性剤；第一〜第三脂肪アミン、四級アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウムアルキルピリジニウム、2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム、N, N-ジアルキルモルホリニウム、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物の第四級アンモニウムおよびこれらの塩などのカチオン系界面活性剤；N, N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N, N, N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N, N-ジアルキル-N, N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのベタイン類、N, N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩などのアミノカルボン酸類などの両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミノオキサイドなどの非イオン系界面活性剤；およびフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルペンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどのフッ素系界面活性剤が用いられる。ここで、アルキル基は炭素数1〜24が好ましく、炭素数3〜18がより好ましい。なお、界面活性剤は二種以上用いても何らさしつかえない。

< シランカップリング剤 (g) >

本発明においては、導電性ポリマー (a) または複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c)、高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e)、界面活性剤 (f) の成分を含むカーボンナノチューブ含有組成物に、更にシランカップリング剤 (g) を併用することができる。シランカップリング剤 (g) を併用したカーボンナノチューブ含有組成物から得られる塗膜の耐水性は著しく向上する。シランカップリング剤 (g) としては、下記式 (1) で示されるシランカップリング剤 (g) が用いられる。



(式 (1) 中、 R^{242} 、 R^{243} 、 R^{244} は各々独立に、水素、炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基であり、X は、



を示し、 l 及び m は 0～6 までの数であり、Y は、水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基及びエポキシシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。)

具体的に、エポキシ基を持つものとしては、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

アミノ基を持つものとしては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 β -

アミノエチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロポキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

チオール基を持つものとしては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 β -メルカプトエチルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

水酸基を持つものとしては β -ヒドロキシエトキシエチルトリエトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

エポキシシクロヘキシル基を持つものとしては、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

<コロイダルシリカ (h) >

本発明においては、導電性ポリマー (a) または複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c)、高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e)、界面活性剤 (f)、シランカップリング剤 (g) の成分を含む架橋性カーボンナノチューブ含有組成物に、更にコロイダルシリカ (h) を併用することができる。コロイダルシリカ (h) を併用したカーボンナノチューブ含有組成物から得られる塗膜は、表面硬度や耐候性が著しく向上する。

本発明におけるコロイダルシリカ (h) は、特に限定されないが、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合溶媒に分散されているものが好ましく用いられる。有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ- n -プロピルエーテル等のエチレングリコール類；プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類等が好ましく用いられる。

また、コロイダルシリカ (h) としては、粒子径が1 nm~300 nmのものが用いられ、好ましくは1 nm~150 nm、更に好ましくは1 nm~50 nmの範囲のものが用いられる。ここで粒子径が大きすぎると硬度が不足し、またコ

ロイダルシリカ自体の溶液安定性も低下してしまう。

<カーボンナノチューブ含有組成物>

前記導電性ポリマー (a) または前記複素環式化合物三量体 (i) と溶媒 (b) との使用割合は、溶媒 (b) 100質量部に対して、導電性ポリマー (a) または前記複素環式化合物三量体 (i) が0.001~50質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~30質量部である。導電性ポリマー (a) または前記複素環式化合物三量体 (i) が0.001質量部未満では、導電性が劣ったり、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。一方、50質量部を超えると導電性はピークに達して大きく増加しないし、高粘度化して、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。

前記カーボンナノチューブ (c) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100質量部に対してカーボンナノチューブ (c) が0.0001~2.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.001~1.0質量部である。カーボンナノチューブ (c) が0.0001質量部未満では、導電性等のカーボンナノチューブ (c) による性能が低下する。一方、2.0質量部を超えると、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

前記高分子化合物 (d) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100質量部に対して高分子化合物 (d) が0.1~400質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5~300質量部である。高分子化合物 (d) が0.1質量部以上であれば成膜性、成形性、強度がより向上し、一方、400質量部以下の時、水溶性導電性ポリマー (a) または前記複素環式化合物三量体 (i) やカーボンナノチューブ (c) の溶解性の低下が少なく、高い導電性が維持される。

前記塩基性化合物 (e) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100質量部に対して塩基性化合物 (e) が0.1~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~5質量部である。塩基性化合物 (e) がこの範囲にあるとき、水溶性導電性ポリマーの溶解性が良くなり、カーボンナノチューブ (c) の溶媒 (b) への可溶化あるいは分散化が促進され、導電性が向上する。

前記界面活性剤 (f) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100質量部に

対して界面活性剤 (f) が 0.0001~10 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.01~5 質量部である。界面活性剤 (f) が 10 質量部を超えると、塗布性は向上するが、導電性が劣るなどの現象が生じるとともに、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

前記シランカップリング剤 (g) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対してシランカップリング剤 (g) が 0.001~20 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.01~15 質量部である。シランカップリング剤 (g) 0.001 質量部未満では、耐水性及び耐溶剤性の少なくとも一方の向上幅が比較的小さく、一方、20 質量部を超えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

前記コロイダルシリカ (h) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100 質量部に対してコロイダルシリカ (h) が 0.001~100 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.01~50 質量部である。コロイダルシリカ (h) が 0.001 質量部以上であれば、耐水性、耐候性及び硬度の向上幅が大きくなる。一方、100 質量部を超えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

更に本発明のカーボンナノチューブ含有組成物には、必要に応じて、可塑剤、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、保存安定剤、接着助剤、増粘剤などの公知の各種物質を添加して用いることができる。

また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物には、その導電性を更に向上させるために導電性物質を含有させることができる。導電性物質としては、炭素繊維、導電性カーボンブラック、黒鉛等の炭素系物質、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、銀、ニッケル、銅等の金属が挙げられる

<カーボンナノチューブ含有組成物の製造方法>

これらの構成成分を混合する際、超音波、ホモジナイザー、スパイラルミキサー、プラネタリーミキサー、ディスパーサー、ハイブリットミキサーなどの攪拌又は混練装置が用いられる。特に、導電性ポリマー (a) または前記複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c)、および他の成分を混合し、これに超音波を照射することが好ましく、この際、超音波照射とホモ

ジナイザーを併用（超音波ホモジナイザー）して処理をすることが好ましい。

超音波照射処理の条件は、特に限定されるものではないが、カーボンナノチューブ（c）を溶媒（b）中に均一に分散あるいは溶解させるだけの十分な超音波の強度と処理時間があればよい。例えば、超音波発振機における定格出力は、超音波発振機の単位底面積当たり $0.1 \sim 2.0$ ワット / cm^2 が好ましく、より好ましくは $0.3 \sim 1.5$ ワット / cm^2 の範囲であり、発振周波数は、 $10 \sim 200$ KHz が好ましく、より好ましくは $20 \sim 100$ KHz の範囲である。また、超音波照射処理の時間は、1分～48時間が好ましく、より好ましくは5分から48時間である。この後、更にボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置を用いて分散あるいは溶解を徹底化することが望ましい。

<複合体>

本発明において、カーボンナノチューブ含有組成物を塗工し塗膜を形成する基材としては、高分子化合物、プラスチック、木材、紙材、セラミックス、繊維、不織布、炭素繊維、炭素繊維紙、及びこれらのフィルム、発泡体、多孔質膜、エラストマー、そしてガラス板などが用いられる。

例えば、高分子化合物、プラスチック及びフィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタン、これらのフィルム、発泡体及びエラストマーなどが挙げられる。これらのフィルムは、少なくともその一つの面上に塗膜を形成させるため、該塗膜の密着性を向上させる目的で、その表面をコロナ表面処理またはプラズマ処理することが好ましい。

本発明における塗膜は、一般の塗工に用いられる方法によって基材の表面に形成される。例えば、グラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンコーター、バーコーター、リバースコーター、キスコーター、ファン

テンコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーター、スクリーンコーター等の塗布方法、エアスプレー、エアレススプレー等のスプレーコーティング等の噴霧方法、ディップ等の浸漬方法等が用いられる。

基材の表面にカーボンナノチューブ含有組成物を塗工した後は、常温で放置することもできるが、塗膜を加熱処理することもできる。加熱処理によりカーボンナノチューブ(c)、高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)と、導電性ポリマー(a)または前記複素環式化合物三量体(i)との架橋反応が更に促進して、耐水性をより短時間で付与でき、また残留する溶媒(b)の量をより低下することができ、導電性がさらに向上するため好ましい。加熱処理温度は、20℃以上、250℃以下が好ましく、特に40℃～200℃の加熱が好ましい。250℃より高いと導電性ポリマー(a)自体または前記複素環式化合物三量体(i)自体が分解してしまい導電性が著しく低下することがある。

塗膜の膜厚は、0.01～100 μm の範囲が好ましく、更に好ましくは0.1～50 μm の範囲である。

本発明の複合体は、このままでも優れた導電性を有するものであるが、基材の少なくとも一つの面上に、カーボンナノチューブ含有組成物を塗工して塗膜を形成した後に、酸によりドーピング処理を行い、次いで常温で放置あるいは加熱処理をすることにより、さらに導電性を向上させることができる。

酸によるドーピング処理方法は、特に限定されるものではなく公知の方法を用いることができる。例えば、酸性溶液中に導電体を浸漬させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

実施例

以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

<導電性ポリマーの製造>

製造例1 導電性ポリマー (A-1)

ポリ (2-スルホ-5-メトキシ-1, 4-イミノフェニレン) の合成

2-アミノアニソール-4-スルホン酸 100 mmol を 25℃ で 4 mol/L のトリエチルアミン水溶液に攪拌溶解し、これにペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mmol の水溶液を滴下した。滴下終了後、25℃ で 12 時間更に攪拌した後に反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、ポリマー粉末 15 g を得た。この導電性ポリマー (A-1) の体積抵抗値は $9.0 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

製造例2 : 導電性ポリマー (A-2)

ポリ (2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン) の合成

m-アミノベンゼンスルホン酸 100 mmol を 25℃ で 4 mol/L のトリメチルアミン水溶液に攪拌溶解し、これにペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mmol の水溶液を滴下した。滴下終了後、25℃ で 12 時間更に攪拌した後に、反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、ポリマー粉末 10 g を得た。この導電性ポリマー (A-2) の体積抵抗値は $12.0 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

製造例3、導電性ポリマー (A-3)

スルホン化ポリアニリンの合成

ポリ (2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン) を既知の方法「J. Am. Chem. Soc., (1991), 113, 2665-2666」に従って合成した。得られた重合体のスルホン酸含有量は、芳香環に対して 52% であった。また、この導電性ポリマー (A-3) の体積抵抗値は $50 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

製造例4、導電性ポリマー（A-4）

脱ドーブ状態のポリアニリンの合成

アニリン100mmolを25℃で1mol/L硫酸水溶液に攪拌溶解し、これにペルオキシ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後、25℃で12時間更に攪拌した後に反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末8gを得た。得られたドーブ状態の重合体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、 1.0 S/cm 以下であった。この重合体を25℃で1時間で1mol/Lアンモニア水中で分散攪拌した後に濾別洗浄後乾燥し、脱ドーブ状態の重合体粉末5gを得た。

<カーボンナノチューブ含有組成物の調製>

実施例1

上記製造例1の導電性ポリマー（A-1）5質量部、カーボンナノチューブ（I L J I N社製、CVD法により製造された多層カーボンナノチューブ）0.4質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物1を調製した。

実施例2

上記製造例1の導電性ポリマー（A-1）5質量部、カーボンナノチューブ0.1質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」（三菱レイヨン社製、樹脂分40質量%）20質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物2を調製した。

実施例3

上記製造例2の導電性ポリマー（A-2）3質量部、カーボンナノチューブ0.1質量部、アンモニア1質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物3を調製した。

実施例 4

上記製造例 1 の導電性ポリマー (A-1) 1 質量部、カーボンナノチューブ 0.2 質量部、トリエチルアミン 1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイナール MX-1845」(三菱レイヨン社製) 20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 4 を調製した。

実施例 5

上記製造例 3 の導電性ポリマー (A-3) 1 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.5 質量部を、水/メタノール混合溶媒(質量比 9/1) 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 5 を調製した。

実施例 6

上記製造例 1 の導電性ポリマー (A-1) 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 6 を調製した。

実施例 7

上記製造例 1 の導電性ポリマー (A-1) 1 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部、コロイダルシリカ(粒子径: 10 nm) 5 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイナール MX-1845」(三菱レイヨン社製) 10 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 7 を調製した。

実施例 8

上記製造例 4 の導電性ポリマー (A-4) 0.5 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部を N-メチルピロリドン 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 8 を調製した。

比較例 1

カーボンナノチューブ 0.1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 8 を調製した。

比較例 2

カーボンナノチューブ 0.1 質量部、アンモニア 1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 9 を調製した。

比較例 3

カーボンナノチューブ 0.1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイナール MX-1845」（三菱レイヨン社製）20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 10 を調製した。

比較例 4

上記製造例 1 の導電性ポリマー（A-1）5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合して導電性組成物 1 を調製した。

下記インドール誘導体三量体製造例において、元素分析測定は、サーモクエスト社製 EA1110 で測定した。導電率測定は、三菱化学製ロレスター計 MCP-T350（4 端子法：電極間距離 1 mm）で測定した。さらに、X 線回折解析（XRD）は、理学電機株式会社製 RINT-1100（管球：CuK_αX 線）で測定した。

製造例 5 インドール-5-カルボン酸三量体の合成

200 ml の三ツ口フラスコにアセトニトリル 10 ml を入れ、インドール-5-カルボン酸 1.42 g を溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はアセトニトリル 40 ml に対して、無水塩化第二鉄 16.2 g、水 5.4 g を溶解して 10 分間攪拌した。次に、インドール-5-カルボン酸水溶液に 30 分間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、60℃で 10 時間攪拌した。反応溶液は若干の発熱を

伴いながら薄黄色から淡緑色に変化し、そのpHは1以下であった。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、アセトニトリル次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、淡緑色の6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-a:2',3'-c]カルバゾール-2,9,14-トリカルボン酸、(インドール-5-カルボン酸三量体) 1.12 g (収率79%)を得た。

得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.41 S/cmであった。元素分析の結果は(C_{9.00}H_{4.90}N_{1.09}O_{1.98}Cl_{0.11})₃であった。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は0.48 nmであった。

製造例6 インドール-5-スルホン酸三量体の合成

製造例5においてインドール-5-カルボン酸の代わりにインドール-5-スルホン酸を使用する以外は製造例5と同様な方法で重合を行った。緑色の6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-a:2',3'-c]カルバゾール-2,9,14-トリスルホン酸、(インドール-5-スルホン酸三量体) 1.01 g (収率71%)を得た。

得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.56 S/cmであった。元素分析の結果は(C_{8.00}H_{4.85}N_{1.06}O_{3.01}S_{1.06}Cl_{0.11})₃であった。

製造例7 インドール-5-カルボニトリル三量体の合成

製造例5においてインドール-5-カルボン酸の代わりにインドール-5-カルボニトリルを使用する以外は製造例5と同様な方法で重合を行った。緑色の6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-a:2',3'-c]カルバゾール-2,9,14-トリカルボニトリル、(インドール-5-カルボニトリル三量体) 1.22 g (収率86%)を得た。

得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.50 S/cmであった。

。元素分析の結果は $(C_{9.00}H_{4.03}N_{1.97}Cl_{0.10})_3$ であった。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は 0.44 nm であった。

製造例 8 インドールー 5 - カルボン酸三量体酸化体の合成

製造例 5 にて合成したインドールー 5 - カルボン酸三量体 1.00 g を、 1 M アンモニア水 50 ml 中に溶解させ、1 時間攪拌した。攪拌後、アセトニトリル 500 ml に再沈殿させて、得られた沈殿物を桐山漏斗で吸引濾過し、水、次いでアセトニトリルで洗浄し、乾燥して、黒色の酸化型インドールー 5 - カルボン酸三量体 0.92 g を得た。元素分析の結果は $(C_{9.00}H_{4.34}N_{1.07}O_{1.99})_3$ であった。

製造例 9 対称型インドール三量体の合成

300 ml の三ツロフラスコにオキシンドール 50.0 g を、オキシ塩化リン 100 ml を溶媒として、空气中 100°C 、10 時間攪拌した。反応液を氷水にゆっくり注ぎ込み過剰のオキシ塩化リンをつぶした後、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。この溶液からクロロホルムで目的の化合物を抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ液から溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーで精製し、インドール三量体（対称型） 32.5 g を得た。

実施例 9

上記製造例 5 のインドールー 5 - カルボン酸三量体 5 質量部、カーボンナノチューブ（ILJIN 社製 CVD 法により製造された多層カーボンナノチューブ）0.4 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 10

上記製造例 5 のインドールー 5 - カルボン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-1845」（三菱レイヨン社製）20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合し

てカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 1 1

上記製造例 6 のインドール-5-スルホン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、アンモニア 1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 1 2

上記製造例 6 のインドール-5-スルホン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.2 質量部、トリエチルアミン 1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」（三菱レイヨン社製）20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 1 3

上記製造例 7 のインドール-5-カルボニトリル三量体 1 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.5 質量部を、ジメチルスルオキシド 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 1 4

上記製造例 8 のインドール-5-カルボン酸三量体酸化体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 1 5

上記製造例 9 の対称型インドール三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」（三菱レイヨン社製）10 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボ

ンナノチューブ含有組成物を調製した。

比較例 5

上記製造例 7 のインドール-5-カルボニトリル三量体 1 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.5 質量部をジメチルスルオキシド 100 質量部に室温にて混合して導電性組成物を調製した。

<評価方法>

(超音波処理なし)

上記実施例および比較例で得られた組成物の状態を目視で観察した後、該組成物をガラス基板にパーコーター法（パーコート No. 5 使用）により塗布し、80℃で5分間乾燥させ、塗膜を形成し、外観観察後、表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

但し、実施例 8 で得られたカーボンナノチューブ含有組成物 8 は、該組成物をガラス基板にパーコーター法（パーコート No. 5 使用）により塗布し、150℃で5分間乾燥させ、塗膜を形成し、1 mol/L の硫酸水溶液中に5分間浸漬後、80℃で5分間乾燥後させ、外観観察後、表面抵抗値を測定した。

(超音波処理あり)

上記実施例および比較例で得られた組成物に超音波処理（神明台工（株）社製、UA100、36 KHz）を1時間実施し、状態を目視で観察した後、該組成物をガラス基板にパーコーター法（パーコート No. 5 使用）により塗布し、80℃で5分間乾燥させ、塗膜を形成し、外観観察後、表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

但し、実施例 8 で得られたカーボンナノチューブ含有組成物 8 は、該組成物をガラス基板にパーコーター法（パーコート No. 5 使用）により塗布し、150℃で5分間乾燥させ、塗膜を形成し、1 mol/L の硫酸水溶液中に5分間浸漬後、80℃で5分間乾燥後させ、外観観察後、表面抵抗値を測定した。

(溶液状態)

カーボンナノチューブ含有組成物の調製後、24時間経過した溶液状態を目視

により観察した。結果を表 1 に示す。

○：均一に分散あるいは溶解

×：不均一に分散

(表面抵抗値)

25℃、15%RHの条件下で表面抵抗値の測定には、表面抵抗値が $10^8 \Omega$ 以上の場合は二探針法（電極間距離：20mm）を用い、表面抵抗値が $10^7 \Omega$ 以下の場合は四探針法（各電極間距離：5mm）を用いた。結果を表 1 に示す。

(塗膜面外観)

目視により塗膜の状態を観察した。結果を表 1 に示す。

○：均一な塗膜が形成された。

×：カーボンナノチューブが不均一に存在する塗膜が観察された。

表 1

	超音波処理の有無	溶液状態	表面抵抗	塗膜面概観
実施例 1	無	○	6.6×10^3	○
	有	○	1.9×10^2	○
実施例 2	無	○	8.3×10^4	○
	有	○	6.2×10^3	○
実施例 3	無	○	3.5×10^4	○
	有	○	1.5×10^3	○
実施例 4	無	○	1.1×10^6	○
	有	○	8.6×10^4	○
実施例 5	無	○	2.9×10^3	○
	有	○	5.3×10^2	○
実施例 6	無	○	9.2×10^3	○
	有	○	7.9×10^2	○
実施例 7	無	○	5.7×10^5	○
	有	○	2.5×10^4	○
実施例 8	無	○	6.4×10^4	○
	有	○	3.9×10^3	○
実施例 9	無	○	1.8×10^4	○
	有	○	1.3×10^3	○
実施例 10	無	○	4.2×10^6	○
	有	○	3.9×10^5	○
実施例 11	無	○	1.1×10^6	○
	有	○	2.1×10^5	○
実施例 12	無	○	3.2×10^6	○
	有	○	1.3×10^5	○
実施例 13	無	○	6.4×10^6	○
	有	○	6.9×10^5	○
実施例 14	無	○	9.1×10^5	○
	有	○	1.5×10^5	○
実施例 15	無	○	5.2×10^5	○
	有	○	8.4×10^4	○
比較例 1	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
	有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
比較例 2	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
	有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
比較例 3	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
比較例 4	無	○	1.5×10^6	○
	有	○	1.7×10^6	○
比較例 5	無	○	4.2×10^7	○
	有	○	4.2×10^7	○

表 1 から明らかなように、本実施例のカーボンナノチューブ含有組成物は、その溶液は、均一に分散或いは溶解しており、均一な塗膜が形成された。また、表面抵抗値も小さい。特に、超音波処理を施すことによって表面抵抗値を更に低下できている。

他方、比較例 1～3 のカーボンナノチューブ含有組成物では溶液状態、表面抵抗値、塗膜面外観のいずれも劣っている。導電性組成物 1 を用いた比較例 4 および 5 は導電性が十分ではなかった。

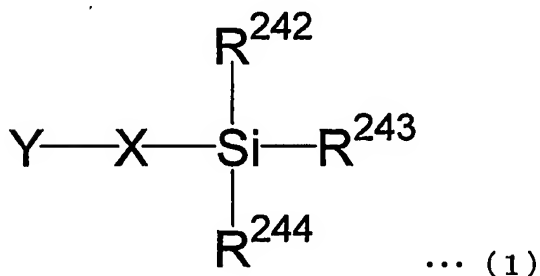
産業上の利用の可能性

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は、塗布、スプレー、キャスト、ディップ等の簡便な塗工手法を用いることにより各種帯電防止剤、コンデンサー、電池、燃料電池及びその高分子電解質膜、電極層、触媒層、ガス拡散層、ガス拡散電極層、セパレーターなどの部材、EMI シールド、化学センサー、表示素子、非線形材料、防食剤、接着剤、繊維、紡糸用材料、帯電防止塗料、防食塗料、電着塗料、メッキプライマー、静電塗装用導電性プライマー、電気防食、電池の蓄電能力向上などの用途に適用可能である。

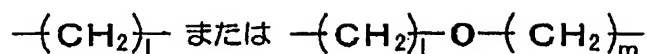
また、本発明の複合体は、半導体、電器電子部品などの工業用包装材料、オーバーヘッドプロジェクタ用フィルム、スライドフィルムなどの電子写真記録材料等の帯電防止フィルム、オーディオテープ、ビデオテープ、コンピュータ用テープ、フロッピーディスクなどの磁気記録用テープの帯電防止、電子デバイスの LSI 配線、フィールド・エミッション・ディスプレイ (FED) の電子銃 (源) 及び電極、水素貯蔵剤、更に透明タッチパネル、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイなどの入力及び表示デバイス表面の帯電防止や透明電極、有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する発光材料、バッファ材料、電子輸送材料、正孔輸送材料及び蛍光材料、熱転写シート、転写シート、熱転写受像シート、受像シートとして利用される。

請求の範囲

1. 導電性ポリマー (a)、溶媒 (b)、およびカーボンナノチューブ (c) を含有することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物。
2. 複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c) を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物。
3. さらに、高分子化合物 (d) を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のカーボンナノチューブ含有組成物。
4. さらに、塩基性化合物 (e) を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。
5. さらに、界面活性剤 (f) を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。
6. さらに、下記式 (1) で示されるシランカップリング剤 (g) を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



(式 (1) 中、 R^{242} 、 R^{243} 、 R^{244} は各々独立に、水素、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基であり、 X は、



を示し、1及びmは0～6までの数であり、Yは、水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基及びエポキシシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。)

7. さらに、コロイダルシリカ(h)を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

8. 導電性ポリマー(a)が、水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項1および請求項3～7いずれか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

9. 前記水溶性導電性ポリマーが、スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有するものであることを特徴とする請求項8記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

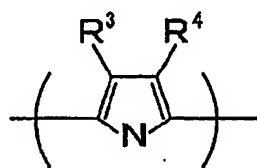
10. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(2)～(10)から選ばれた少なくとも一種以上の繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含有する水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



(2)

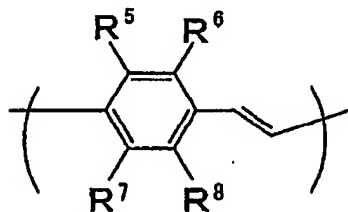
(式(2)中、R¹、R²は各々独立に、H、-SO₃⁻、-SO₃H、-R³⁵SO₃⁻、-R³⁵SO₃H、-OCH₃、-CH₃、-C₂H₅、-F、-Cl、-Br、-

I、 $-\text{N}(\text{R}^{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{OR}^{35}$ 、 $-\text{OCOR}^{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{35}$ 、 $-\text{COR}^{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R^1 、 R^2 のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)



(3)

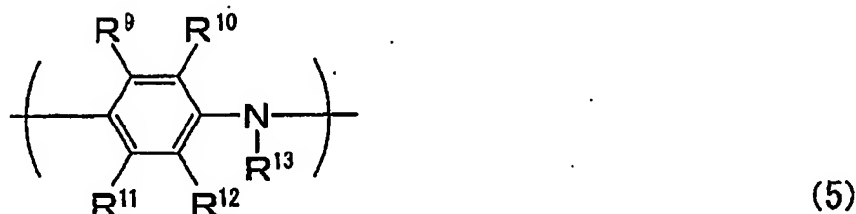
(式(3)中、 R^3 、 R^4 は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{OR}^{35}$ 、 $-\text{OCOR}^{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{35}$ 、 $-\text{COR}^{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R^3 、 R^4 のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)



(4)

(式(4)中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{OR}^{35}$ 、 $-\text{OCOR}^{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{35}$ 、 $-\text{COR}^{35}$ 、 $-\text{C}$

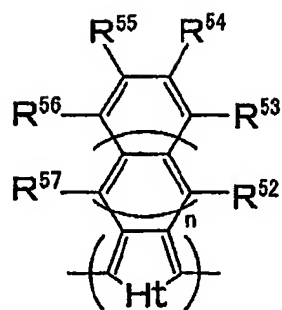
HO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、 R^{36} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{36}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{36}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{36}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)



(式(5)中、 $R^9 \sim R^{13}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{36}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{36}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{36})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{36}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{36}$ 、 $-\text{OR}^{36}$ 、 $-\text{OCOR}^{36}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{36}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{36}$ 、 $-\text{COR}^{36}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{36} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^9 \sim R^{13}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{36}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{36}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{36}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)

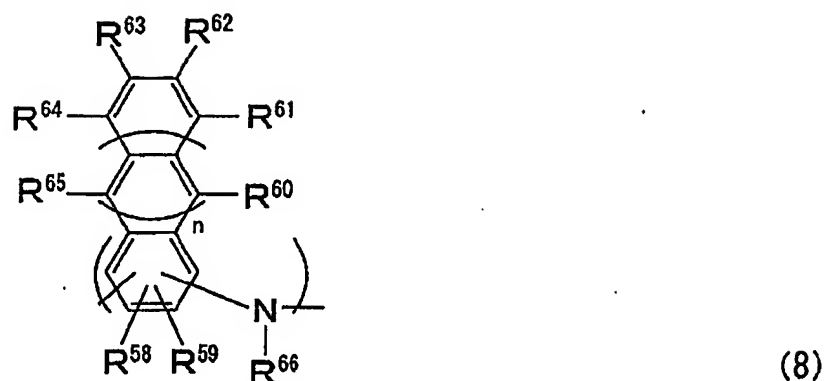


(式(6)中、 R^{14} は、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{42}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{42}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{42}\text{COOH}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{42} は炭素数1～24のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。)

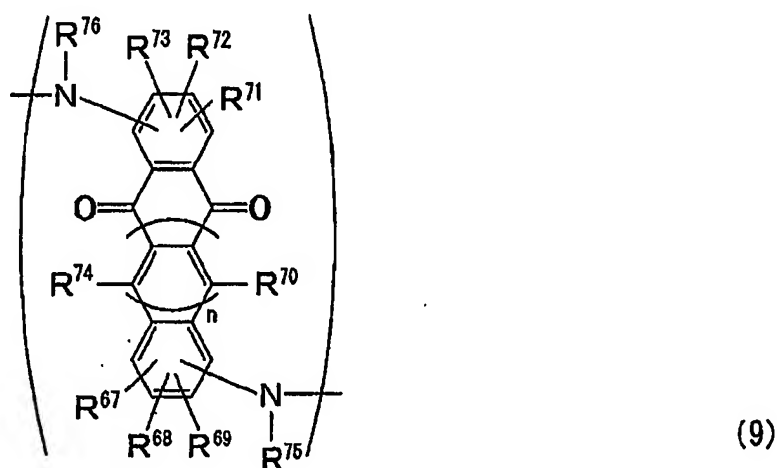


(7)

(式(7)中、 $R^{52} \sim R^{57}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{52} \sim R^{57}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 Ht は、 NR^{82} 、 S 、 O 、 Se 及び Te よりなる群から選ばれたヘテロ原子基であり、 R^{82} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表し、 $R^{52} \sim R^{57}$ の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよく、このように形成される環状結合鎖にはカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよく、 n はヘテロ環と置換基 $R^{53} \sim R^{56}$ を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1～3の整数である。)

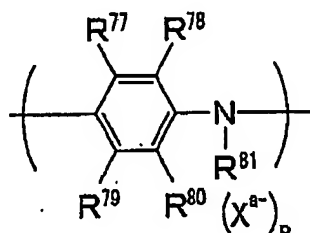


(式(8)中、 $R^{58} \sim R^{66}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{58} \sim R^{66}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 n は置換基 R^{58} 及び R^{59} を有するベンゼン環と置換基 $R^{61} \sim R^{64}$ を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1~3の整数である。)



(式(9)中、 $R^{67} \sim R^{76}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$

、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCO R^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{67} \sim R^{76}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 n は置換基 $R^{67} \sim R^{69}$ を有するベンゼン環とベンゾキノン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1～3の整数である。)

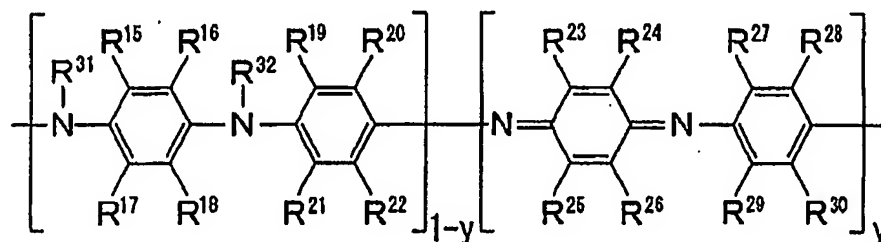


(10)

(式(10)中、 $R^{77} \sim R^{81}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCO R^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{77} \sim R^{81}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、 p -トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 a は X のイオン価数を表し、1～

3の整数であり、pはドーパ率であり、その値は0.001～1である。)

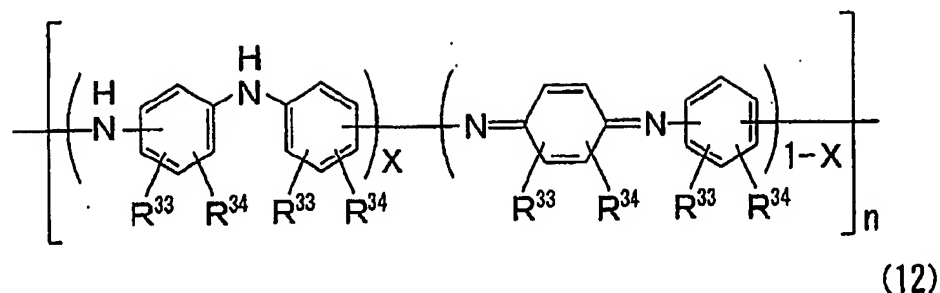
11. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(11)で表される繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含むことを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



(11)

(式(11)中、yは $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{32}$ は各々独立に、H、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{OR}^{35}$ 、 $-\text{OCOR}^{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{35}$ 、 $-\text{COR}^{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{32}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)

12. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(12)で表されるものであることを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



(式(12)中、 R^{33} は、スルホン酸基、カルボキシル基、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた1つの基であり、 R^{34} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれた1つの基を示し、 X は $0 < X < 1$ の任意の数を示し、 n は重合度を示し3以上である。)

13. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(13)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および置換アンモニウム塩の少なくとも1種を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

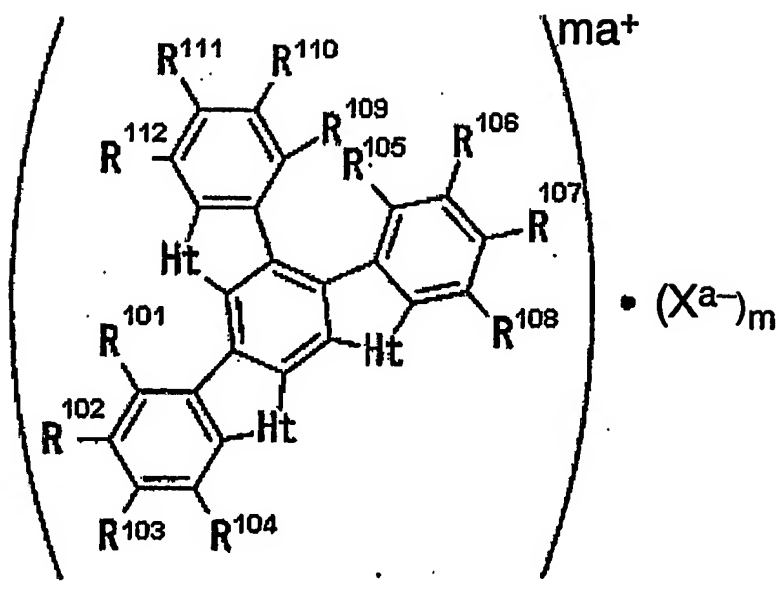


(式(13)中、 $R^{36} \sim R^{41}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCO R^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $R^{36} \sim R^{41}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

14. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および置換アンモニウム塩の少なくとも1種を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

15. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフェートであることを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

16. 前記複素環式化合物三量体(i)が下記一般式(16)で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項2～7の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

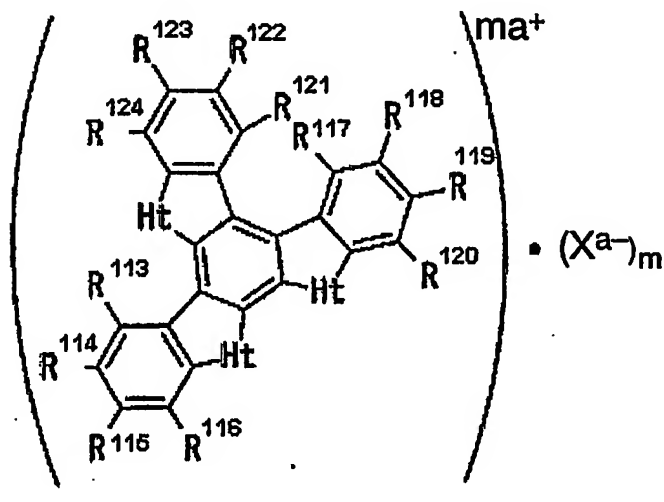


(式(16)中、 $R^{101} \sim R^{112}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Htは、 NR^{154} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{154} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。aはXのイオン価数を表し、1～3の整数である。mはドーブ率であり、その値は0～3.0である。)

17. 前記複素環式化合物三量体 (i) が下記一般式 (17) で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項2～7の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



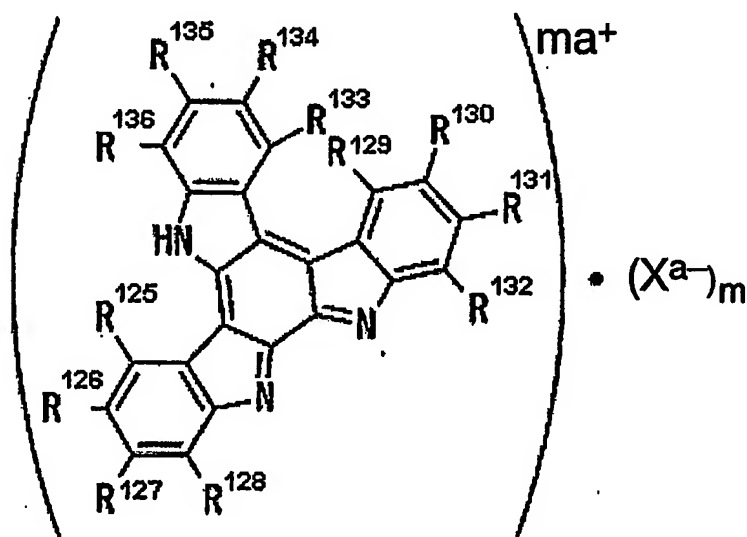
(式 (17) 中、 $R^{113} \sim R^{124}$ は、水素、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル (炭素数 1～8 の直鎖または分岐のアルキル基) オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基を示し、 $R^{13} \sim R^{24}$ のうち少なくとも 1 つがシアノ基、ニトロ基、アミド基、ハロゲン基、スルホン酸基またはカルボキシ基である。

Ht は、 NR^{164} 、S、O、Se 及び Te よりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{164} は水素及び炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリ

フルオロメタンスルホン酸イオンよりなる 1～3 価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、a は X のイオン価数を表し、1～3 の整数である。m はドーブ率であり、その値は 0～3.0 である。)

18. 前記複素環式化合物三量体 (i) が下記一般式 (18) で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項 2～7 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



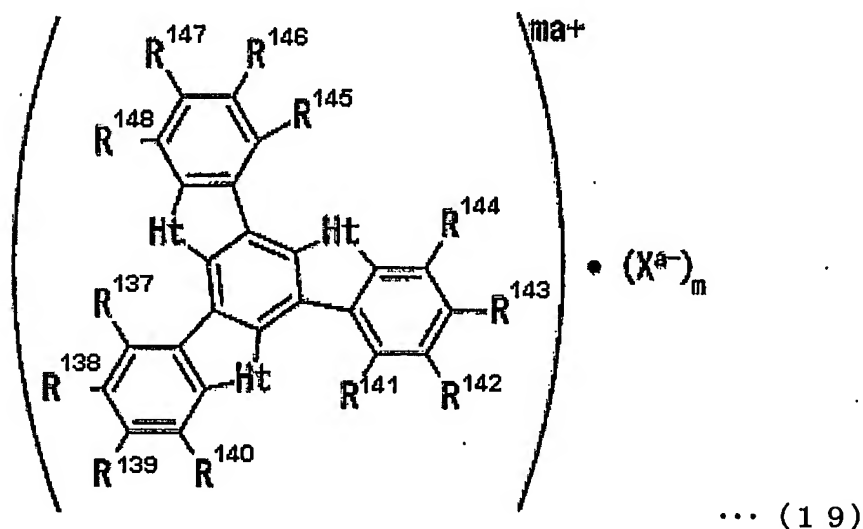
... (18)

(式 (18) 中、 $R^{125} \sim R^{136}$ は、水素、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル (炭素数 1～8 の直鎖または分岐のアルキル基) オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イ

オン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンである。aはXのイオン価数を表し、1～3の整数である。mはドーパ率であり、その値は0～3.0である。)

19. 前記複素環式化合物三量体(i)が下記一般式(19)で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項2～7の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



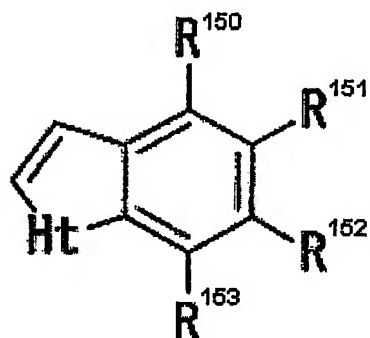
(式(19)中、 $R^{137} \sim R^{148}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Htは、 NR^{154} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{154} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基より

なる群から選ばれた置換基である。

X^m は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。 a は X のイオン価数を表し、1～3の整数である。 m はドーブ率であり、その値は0～3.0である。)

20. 前記複素環式化合物三量体(i)が、下記一般式(20)で示される少なくとも一種の複素環式化合物を、少なくとも一種の酸化剤と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において反応させることにより得られた複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項2～7の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



... (20)

(式(20)中、 $R^{150} \sim R^{154}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

H t は、NR¹⁵⁴、S、O、S e 及びT e よりなる群から選ばれたヘテロ原子基、R¹⁵⁴は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。)

21. 前記複素環式化合物三量体(i)が、積層構造を有することを特徴とする請求項2～7の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

22. 請求項1～21のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物に超音波を照射して混合することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。

23. 基材と、その少なくとも一つの面上に、請求項1～21のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物からなる塗膜とを具備することを特徴とする複合体。

24. 基材の少なくとも一つの面上に、請求項1～21のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗工し、常温で放置あるいは加熱処理を行って塗膜を形成することを特徴とする複合体の製造方法。

25. 加熱処理を常温から250℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項24記載の複合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/12, C08K3/04, C08K5/00, C09D201/00, C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D7/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-187652 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 04 July, 2003 (04.07.03), Claims; examples (Family: none)	2, 3, 7, 16-21
P, X	JP 2003-292801 A (Toray Industries, Inc.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; examples (Family: none)	1, 22-25
E, A	JP 2004-2621 A (Toray Industries, Inc.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claims; examples (Family: none)	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 February, 2004 (03.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14027

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-11344 A (NEC Corp.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims; examples (Family: none)	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC).) Int. Cl ⁷ C08L101/12, C08K3/04, C08K5/00, C09D201/00, C09D7/12		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D7/00-201/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-187652 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.07.04, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	2, 3, 7, 16-21
PX	JP 2003-292801 A (東レ株式会社) 2003.10.15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 22-25
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 03.02.2004	国際調査報告の発送日 17.2.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤本 保	4 J 9552
電話番号 03-3581-1101 内線 3495		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP 2004-2621 A (東レ株式会社) 2004. 01. 08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 2001-11344 A (日本電気株式会社) 2001. 01. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-25